



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»



Энергетический институт

Направление

«Электроэнергетика»

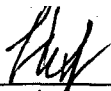
Кафедра

Электроэнергетических систем

Плазмодинамический синтез и получение ультрадисперсного
карбида кремния


ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
на соискание степени бакалавр

Студент гр. 9А87


20.06.12
(подпись, дата)


Д.С. Никитин

Руководитель
проф. каф. ЭСПП, д.т.н, с.н.с.


20.06.12
(подпись, дата)

А.А. Сивков

Допустить к защите:
Заведующий кафедрой
к.т.н, доцент.


20.06.12
(подпись, дата)

Ю.С. Боровиков

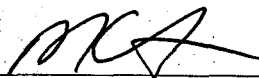
Томск – 2012

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра «Электроэнергетические системы»

УТВЕРЖДАЮ:

Зав. кафедрой



Боровиков Ю.С.

(подпись, дата)

ЗАДАНИЕ

на выполнение выпускной квалификационной работы

Студенту

Никитину Дмитрию Сергеевичу

1. Тема выпускной квалификационной работы «Плазмодинамический синтез и получение ультрадисперсного карбида кремния» утверждена приказом ректора (распоряжением декана) от 17.04.12 № 1948С.

2. Срок сдачи студентом готовой работы 06.06.2012.

3. Исходные данные к работе результаты анализа литературных источников по проблеме синтеза карбида кремния, опыта проектирования и создания сильноточных коаксиальных магнитоплазменных ускорителей.

4. Содержание расчетно-пояснительной записки (перечень подлежащих разработке вопросов)

1. Литературный обзор;

2. Изучение экспериментального стенда на основе емкостного накопителя энергии;

3. Разработка узла центрального электрода коаксиального магнитоплазменного ускорителя;

4. Проведение экспериментов по синтезу ультрадисперсного карбида кремния;

5. Аналитические исследования продукта плазмодинамического синтеза;

5. Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей) -

6. Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы (с указанием разделов) -

7. Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы

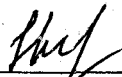
Руководитель



Сивков А.А.

(подпись, дата)

Задание принял к исполнению



Никитин Д.С.

(подпись, дата)

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Энергетический институт

ОТЗЫВ

РУКОВОДИТЕЛЯ О ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЕ

Студент

Никибин Дмитрий Сергеевич
(фамилия, имя, отчество)

Тема

Плазмодинамический синтез и получение ультрадисперсного карбида кремния

Направление 140200.62 - Электроэнергетика

Группа 9А87

Кол-во листов чертежей

Кол-во страниц записки 101

Характеристика работы В ВКР представлено результаты экспериментальных исследований, направленных на разработку научно-технических основ новой микрофизической технологии синтеза и получения ультрадисперсного монокристаллического карбида кремния. Основой технологии является сложная электрофизическая система - коаксиальный магнитолазерный ускоритель с микропитанием от емкостного накопителя энергии.

Проявленная студентом самостоятельность при выполнении работы.

Плановость и дисциплинированность в работе. Умение пользоваться литературным материалом, индивидуальные особенности студента Никибин Д.С. провел масштабный анализ литературы и убедительно обосновал перспективность и актуальность своего научного направления. Освоил экспериментальную установку, методику эксперимента, обработку и анализ полученных данных. Самостоятельно изучил основы материаловедения, кристаллографии и др. Освоил основы различных методов анализа с использованием специализированных программных пакетов

Отрицательные особенности ВКР нет

Положительные стороны ВКР Работа выполнена на высоком научно-техническом уровне, очень хорошо оформлена. Результаты работы апробированы на нескольких конференциях, опубликованы в сборниках докладов и обладают научной новизной.

Предлагаемая оценка ВКР

отлично

проф. Сивков Александр Анатольевич
(фамилия, имя отчество)

Подпись



20.06.2012г.

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа 101 с., 5 ч., 57 рис., 8 табл., 99 источников.

Ключевые слова: коаксиальный магнитоплазменный ускоритель, гиперскоростная струя, электроразрядная плазма, углерод-кремниевая плазма, плазмодинамический синтез, карбид кремния.

Объектом исследования и разработки является система на основе коаксиального магнитоплазменного ускорителя для реализации плазмодинамического синтеза карбида кремния.

Цель работы – решение проблемы синтеза ультрадисперсного карбида кремния. Основная задача – реализация плазмодинамического синтеза и получения нанодисперсных кристаллических фаз карбида кремния.

Метод заключается в синтезе SiC при высоких P, t – параметрах (порядка нескольких десятков ГПа и 3000 °К) в скачке уплотнения головной ударной волны гиперскоростной струи углеродно-кремниевой электроразрядной плазмы.

Основные результаты работы:

- Разработана и изготовлена экспериментальная установка на основе коаксиального магнитоплазменного ускорителя с графитовыми электродами с осуществлением электропитания от емкостного накопителя энергии.

- Показана возможность плазмодинамического синтеза карбида кремния.

- Установлены особенности строения частиц SiC и их согласование с общеизвестными представлениями.

- Выявлена зависимость фазового состава продукта синтеза от соотношения прекурсоров.

Область возможного применения синтезируемого продукта весьма широка и включает в себя машиностроение, силовую и высокочастотную электронику, химическую и ядерную промышленность, ракетостроение и др.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1. СТРОЕНИЕ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА И МЕТОДЫ СИНТЕЗА КАРБИДА КРЕМНИЯ SiC	7
1.1. Строение, структура и свойства SiC, политипия	7
1.2. Свойства карбида кремния	11
1.3. Методы синтеза карбида кремния	16
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ СТЕНД НА ОСНОВЕ ИМПУЛЬСНОГО СЕКЦИОНИРОВАННОГО ЕМКОСТНОГО НАКОПИТЕЛЯ ЭНЕРГИИ	38
2.1. Емкостной накопитель энергии	39
2.2. Система питания, зарядки и разрядки	40
2.3. Система управления питанием и контроля зарядки и разрядки накопителя	43
2.4. Система синхронизации	46
2.5. Система регистрации	46
2.6. Система защиты	50
2.7. Взаимосвязь систем и устройств электроустановки силового стенда ...	52
3. КМПУ: УСТРОЙСТВО, ПРИНЦИП ДЕЙСТВИЯ, РАЗРАБОТКА КОНСТРУКЦИИ УЗЛА ЦЕНТРАЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА КМПУ	53
3.1. Принцип действия и общая схема КМПУ	53
3.2. Разработка конструкции КМПУ с целью синтеза ультрадисперсного продукта системы Si-C	55
4. ПРОВЕДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПО СИНТЕЗУ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ПРОДУКТА СИСТЕМЫ Si-C	72
5. ИССЛЕДОВАНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ПРОДУКТА ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА, ВОЗМОЖНОСТЬ ПОЛУЧЕНИЯ КАРБИДА КРЕМНИЯ	77
5.1. Исследование продукта синтеза методом рентгеновской дифрактометрии	77
5.2. Исследование продукта синтеза методом просвечивающей электронной микроскопии	80
5.3. Исследование продукта синтеза методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения	87
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	91
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	93

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к карбиду кремния является стабильно высоким в течение последних двух столетия. Попытки осуществления синтеза потенциального бинарного соединения кремния и углерода, которое не встречается в природе в свободном состоянии, принадлежат таким ученым, как Деспретз, Марсден и Колсон [1], но первое успешное получение карбида кремния стало возможно в 1893 году молодым американским инженером Эдвардом Ачесоном, пытавшимся воссоздать африканские алмазы [2]. Спустя 12 лет, карбид кремния был впервые найден в виде чрезвычайно редкого минерала – муассанита, обнаруженного в метеорите в каньоне Дьявола (Аризона) Анри Муассаном [3]. Представленные факты подтвердили изначальные представления о том, что SiC является термически и химически стабильным соединением, несмотря на отсутствие крупных месторождений муассанита и изобилие составляющих его элементов.

Метод Ачесона позволил осуществить получение так называемого карборунда (технического SiC) в промышленных масштабах. После получения патента на метод синтеза карбида кремния Ачесоном была основана компания «The Carborundum Company», занимавшаяся производством порошкообразного карбида кремния. Первоначальная ценность получаемого продукта состояла в наличии у керамики на его основе сверхтвердости, стойкости к воздействиям высоких температур и химически агрессивной среды и износостойкости, что обусловило первоначальное применение карборунда в качестве абразива. В дальнейшем спектр полезных свойств карбида кремния позволил создавать на его основе высококачественный и архиострый лезвийный, режущий, абразивный инструмент, композитную броню, нагревательные элементы. По сей день карбид кремния является одним из наиболее используемых сверхтвердых конструкционных материалов для нужд абразивной и огнеупорной промышленности, причем его производство осуществляется в основном не претерпевшим значительных изменений методом Ачесона.

Новый этап в исследовании свойств карбида кремния связан с тем, что фундаментальные электрофизические явления были обнаружены именно на кристаллах карборунда. Так, SiC использовался в первых радиоприемниках в качестве детектора [4]. В 1907 году английским ученым Раундом в лаборатории Маркони и в 1923 году советским изобретателем Лосевым в Нижегородской радиолаборатории удалось провести эксперименты по излучению света, исходящего из кристаллов карбида кремния SiC [5, 6, 7], что положило начало изучению свойства электролюминесценции. Переход от вакуумной к полупроводниковой электронике во второй половине XX века привел к резкому увеличению работ, связанных с синтезом и изучением свойств карбида кремния. В 1978 году в Ленинградском электротехническом институте (ЛЭТИ) был создан метод синтеза монокристаллического SiC [8], позволяющий выращивать кристаллы до нескольких сантиметров. Однако в связи с активным развитием кремниевой электроники интерес к SiC к концу 90х годов несколько угас. К настоящему моменту обнаружен целый спектр уникальных полупроводниковых свойств карбида кремния, позволяющих создавать на его основе устойчивые к внешним воздействиям электронные и микропроцессорные устройства с высокими эксплуатационными характеристиками, а также мощные устройства силовой электроники [8]. Это дало новый толчок к развитию научных направлений, связанных с получением SiC.

Особое значение в последнее время приобрела проблема синтеза нанодисперсного карбида кремния. Это связано с тем, что вещество в диспергированном состоянии способно, как известно, проявлять уникальные сочетания механических, тепловых, электрических, оптических и других свойств, отличных от вещества в моно- или поликристаллическом состоянии [9]. Об интересе в научном сообществе к данной проблеме свидетельствует тот факт, что по информации базы данных SciVerse в 2011 году только по нанопорошкам SiC имеется около 100 статей. Однако до сих пор посредством

всех изученных методик не удастся получить продукт высокой чистоты, требуемой дисперсности при сравнительно малых энергозатратах.

Одним из возможных путей реализации экстремальных энергетических параметров, необходимых для соединения атомов кремния и углерода, является прямой динамический синтез в гиперскоростной струе углеродо-кремниевой электроразрядной плазмы. Генерацию плазменного потока в данной работе предлагается осуществлять посредством импульсного сильноточного коаксиального магнитоплазменного ускорителя (КМПУ) с графитовыми электродами [10].

1. СТРОЕНИЕ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА И МЕТОДЫ СИНТЕЗА КАРБИДА КРЕМНИЯ SiC

1.1. Строение, структура и свойства SiC, политипия

Карбид кремния – единственное стабильное соединение в системе кремний-углерод, имеющее выраженную тенденцию к кристаллизации во множестве различных модификаций, называемых политипами. Структурная единица всех этих политипов состоит из плотной упаковки Si-C тетраэдров. В этих элементарных тетраэдрах атом углерода тетраэдрически окружен четырьмя атомами кремния, и таким же образом, каждый кремниевый атом окружен четырьмя атомами углерода (рисунок 1.1, а) [11]. В кристалле карбида кремния тетраэдры расположены таким образом, что все атомы лежат в параллельных плоскостях на узлах регулярной гексагональной ячейки. Единственное отличие между различными политипами заключается в порядке размещения этих элементарных тетраэдров. Существуют два основных возможных способа укладки последовательностей: если проекции атомов кремния расположены в три последовательных слоя в трех различных положениях А (круги), В (квадраты) и С (треугольники), образуется кубическая структура (рисунок 1.1, б); если проекция атомов в третьем слое кремния совпадает с позицией атомов кремния в первом слое, образуется гексагональная структура (рисунок 1.1, в).

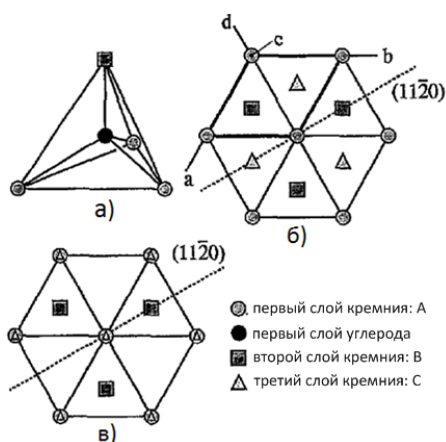


Рисунок 1.1 – Элементарный SiC-тетраэдр (а) и проекции различных положений атомов кремния в кубической (б) и гексагональной (в) структурах

Общее число возможных политипов превышает 200. Элементарные ячейки основных модификаций показаны на рисунке 1.2 [12]. Кроме кубической модификации и трех гексагональных разновидностей, у карбида кремния существует пятнадцатислойный ромбоэдрический политип 15 R (структурная группа R3m, ширина запрещенной зоны 2,99 эВ).

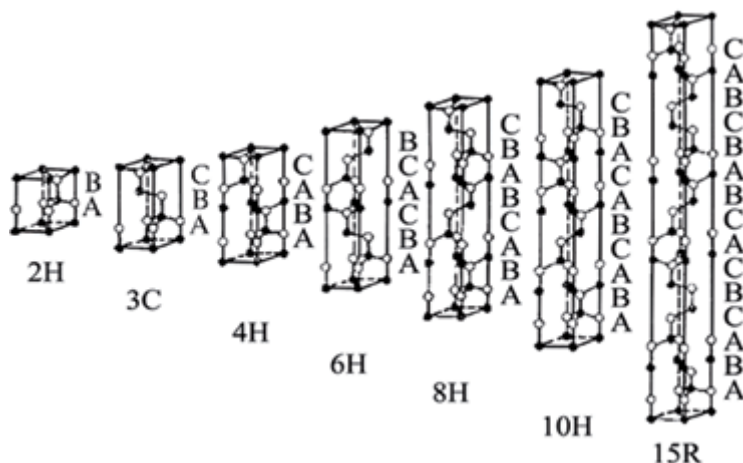
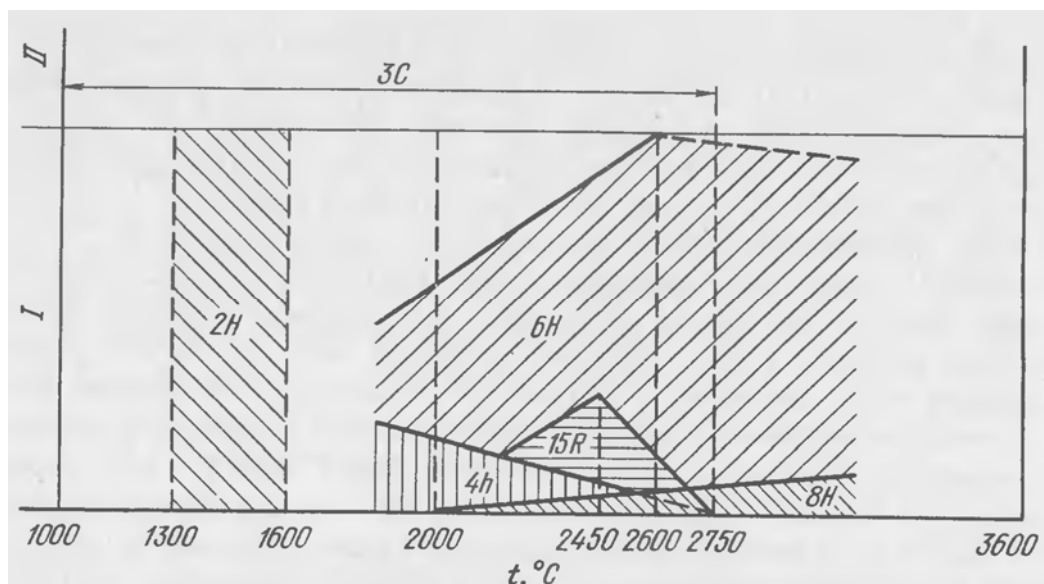


Рисунок 1.2 – Элементарные ячейки основных политипов SiC

Возможность получения того или иного политипа карбида кремния определяется прежде всего условиями (температурой, давлением, состава газовой среды) и наличием примесей (или другими нарушениями роста кристаллов) и, следовательно, условиями и технологией синтеза. В работе [13] установлена зависимость между содержанием алюминия в кристаллах SiC и их политипной структурой. Последовательность образования политипов с увеличением алюминия имеет вид: 6H→15R→6H→4H. Легированием бором также приводит к появлению другой модификации карбида кремния 6H→4H→15R [14]. Повышенное давление азота при 2270 - 3000 К стимулирует переход $\alpha\text{SiC} \rightarrow \beta\text{SiC}$, хотя нагрев при атмосферном давлении указывает на стабильность βSiC во всем интервале температур вплоть до точки его перитектического разложения (3100 К). Термическая стойкость различных политипов показана на диаграмме рисунке 1.3 [15], где выделены области существования отдельных модификаций.



I - относительные количества (равновесные условия);

II - неравновесные условия

Рисунок 1.3 – Зависимость политипического состава SiC от температуры

Модификации карбида кремния вследствие различной структуры имеют отличные друг от друга свойства, в частности электрофизические (ширина запрещенной зоны, подвижность носителей заряда), оптические (коэффициенты поглощения, преломления) и химические (скорость окисления, диффузии примесей), что можно увидеть из таблицы 1.1, где приведены характеристики наиболее распространенных политипов карбида кремния [12]. Кроме того, считается, что кубический политип 3C-SiC (β -SiC) по сравнению с гексагональным более стабилен (вплоть до ~ 2100 °C) [16]. Самым нестабильным считается политип 2H. Различие свойств политипов (в особенности электрофизических) приводит к возможности создания на их основе гетероструктур, что является весьма перспективной областью для решения задач электроники.

Таблица 1.1. Основные физико-химические характеристики наиболее распространенных политипов карбида кремния

Характеристика политипа	3C-SiC (β -SiC)	2H-SiC (α -SiC)	4H-SiC (α -SiC)	6H-SiC (α -SiC)
Структурная группа	F43m	P63mc	P63mc	P63mc
Гексагональность, %	0	100	50	33
Чередование слоев (рис. 1.1)	ABC	AB	ABCB	ABCACB
Период решетки, нм				
a	0,43589 – 0,43596	0,30753 – 0,3081	0,3070 – 0,3081	0,3073 – 0,3081
c	–	0,5031 – 0,5048	1,0053 – 1,008	1,510092 – 1,512
Табличные значения, нм				
a	0,4359	0,3079	0,3073	0,3080
c	–	0,5053	1,053	1,5117
Плотность, г/см ³	3,215	3,219	3,215	3,212
Ширина запрещенной зоны, эВ	2,39	3,33	3,26	3,02
Подвижность электронов при 300 К, см ² ·В ⁻¹ ·С ⁻¹	≤1000	–	≤850	≤450
Подвижность дырок при 300 К, см ² ·В ⁻¹ ·С ⁻¹	≤40	–	≤120	≤100

Таким образом, SiC имеет кристаллическую слоистую сверхструктуру, которая состоит из элементарных слоев трех видов: А, В и С, кристаллическая упаковка которых в пределах одного слоя различна. Период повторения их последовательности может варьироваться от десятков ангстрем до десятка нанометров, что обеспечивает формирование слоистых сверхрешеток, макроскопические свойства которых зависят от взаимного расположения таких слоев, т. е. от последовательности их чередования и периода трансляции [17].

В связи с вышесказанным, особое значение приобретает задача синтеза наноразмерного карбида кремния с дальнейшей возможностью получения нанопорядоченного материала с заданной последовательностью чередования и периодом повторения слоев, что обеспечивает создание

продукта с заранее определенными функциональными свойствами, пригодного для решения конкретных задач науки и техники, в частности создания электронной компонентной базы.

1.2. Свойства карбида кремния

Механические и тепловые свойства карбида кремния, как было указано во введении, используются наиболее активно с момента первого успешного осуществления его синтеза и по настоящий момент. Наличие таких свойств у SiC обусловлено строением молекулы. Соединение SiC имеет преимущественно ковалентный тип кристаллической связи. Эта связь имеет sp^3 гибридизацию и тетраэдрическую пространственную конфигурацию. Таким образом, за счет наибольшей прочности и энергетической устойчивости обеспечивается близость физических характеристик SiC и алмаза. Однако карбид кремния, в отличие от алмаза, отличается более высокой температурной стойкостью. Основные характеристики карбида кремния приведены в таблице 1.2.

По значению твердости карбид кремния уступает лишь алмазу и нитриду бора. Применение SiC как сверхтвердого и стойкого к внешним воздействиям материала обусловило его весьма широкую область применения. Следует заметить, что карбид кремния – первый искусственно полученный абразивный материал. Поэтому карборунд (название, данное Ачесоном) с момента его получения в графитовой электропечи используется в различных процессах обработки материалов: цементированных карбидов, чугуна, металлов, не содержащих железа, керамики. При этом относительная хрупкость карбида кремния не позволяет использовать его при шлифовке стали. Кроме того, карбид кремния является одним из самых используемых броневых материалов, наравне с корундом.

Таблица 1.2. Механические свойства карбида кремния при 300 К

Величина	Единица измерения	Политип карбида кремния		
		3C-SiC	4H-SiC	6H-SiC
Плотность	г/см ³	3.21 [18]	3.211 [18]	3.21 [19]
Твердость	по шкале Мосса	9.2-9.3 [20]		
Поверхностная микротвердость	кг/мм ²	2900-3100 [21, 22]		
Модуль всестороннего сжатия	10 ¹² дн/см ²	2,5 [20]	2,2 [20]	2,2 [20]
Коэффициент линейного теплового расширения	10 ⁻⁶ К ⁻¹	2,77 [23]	-	-
Температура Дебая	К	1200 [20]	1300 [20]	1200 [20]
Температура плавления	К	3103±40 [24]		
Удельная теплоемкость	Дж/г·°С	0,69 [20]		
Теплопроводность	Вт/см·°С	3,6 [20]	3,7 [20]	4,9 [20]
Температуропроводность	см ² /с	1,6 [20]	1,7 [20]	2,2 [20]
Линейное тепловое расширение	10 ⁻⁶ 1/°С	3,8 [22]	-	4,3 [22]

Широко распространены керамические элементы из карбида кремния в двигателестроении (лопатки, диски турбин, камеры сгорания), химической промышленности и металлургии (тигли, трубы и литники, используемые при плавлении металлов), машиностроении (кольца, пластины, втулки, пластины, подшипники, клапаны для работы, в том числе, в агрессивных средах) за счет высокой износостойкости и стойкости изделий к различным внешним воздействиям. Особенно примечательным является тот факт, что карбид кремния – одно из самых химически стойких соединений: он не разлагается при действии минеральных кислот и их смесей, растворов щелочей [15].

Интерес к развитию SiC-технологий имеет и атомная промышленность. Существуют работы [25, 26, 27], посвященные исследованию карбида кремния как материала, стойкого к внешнему радиационному излучению, что открывает перспективы его использования для обработки стенок реакторов и поверхности сырья, а также в качестве полупроводниковых детекторов.

В последние годы определилась еще одна область применения SiC. С 1995 года начался выпуск ювелирных изделий на основе SiC, который в этих изделиях был снова назван муассанитом. Чистые (прозрачные) кристаллы SiC при огранке похожи на алмазы, но их стоимость намного ниже (даже при «каратных» размерах) [28].

Однако, несмотря на повсеместное использование механических и тепловых свойств карбида кремния, наиболее перспективным выглядит использование этого материала как полупроводника.

Изначальный интерес к карбиду кремния был обусловлен его сверхтвердостью, износостойкостью, стойкостью к агрессивной среде и жаропрочностью. Это стало причиной дальнейшего исследования свойств SiC после его синтеза. Так, было обнаружено, что карбид кремния является полупроводником, во многом превосходящим по своим характеристикам многие широко используемые в современной электронике материалы. Ниже приведено сравнение основных свойств карбида кремния в виде диаграммы (рисунок 1.4) [8] и таблицы 1.3[29].

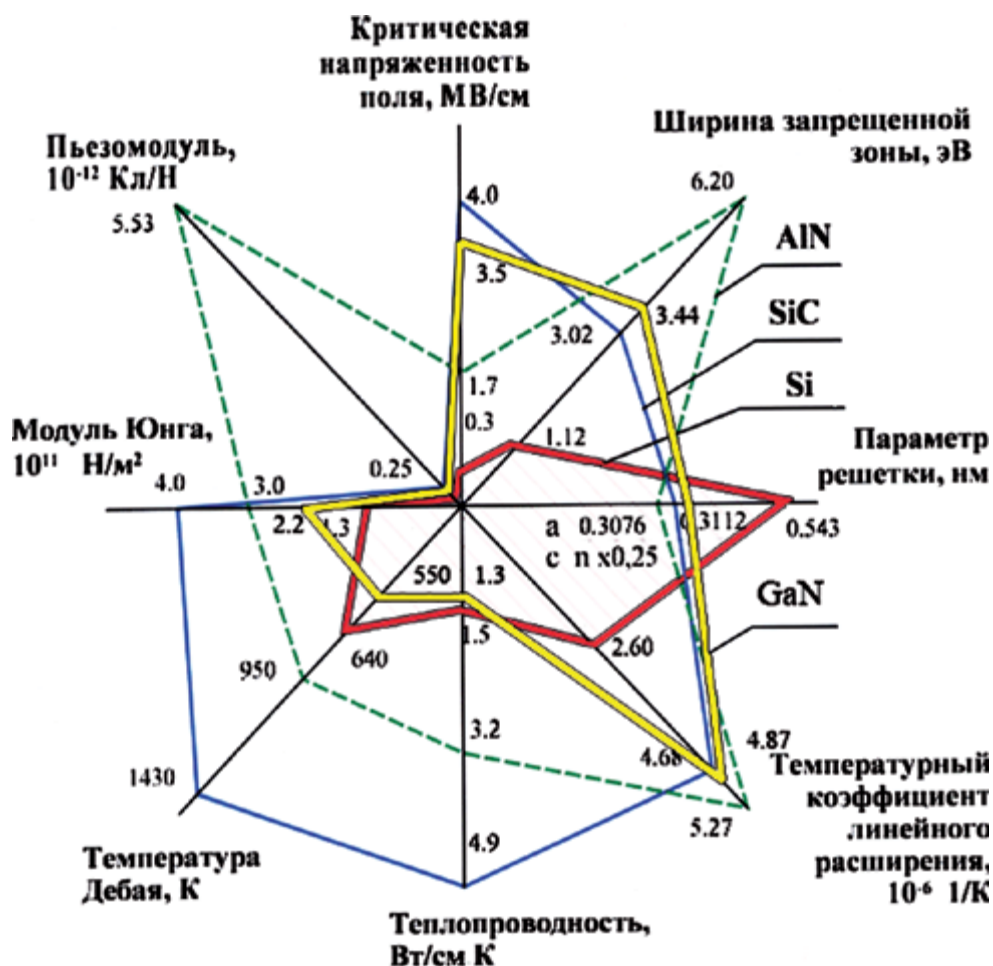


Рисунок.1.4 – Сравнение основных свойств материалов электронной техники Si, SiC, GaN, AlN

Таблица 1.3. Параметры некоторых полупроводниковых материалов

Материал	Ширина запрещенной зоны, эВ	Напряжение пробоя, мВ/см	Подвижность электронов, см ² /В·с	Дрейфовая скорость электронов при V _{нас} , см/с	Теплопроводность, Вт/м·К
Si	1,12	0,6	1,1	1·10 ⁷	150
GaAs	1,42	0,6	6,0	8·10 ⁷	50
GaN	3,39	3,3	1,0	2,5·10 ⁷	130
3C-SiC	2,2	2	750	2,5·10 ⁷	500
4H-SiC	3,26	3	800	2·10 ⁷	490
6H-SiC	3	3	370	2·10 ⁷	490
Алмаз	5,5	6	2200	2,7·10 ⁷	2000

Преимущества карбида кремния состоят в наличии у него следующих характеристик [29]:

1) Высокая ширина запрещенной зоны (до 3,2 эВ), что дает возможность расширения диапазона рабочих температур вплоть до 1000 °С. Такие рабочие температуры совершенно недостижимы при использовании традиционных полупроводниковых технологий.

2) Высокая допустимая напряженность поля электрического пробоя, что приводит к увеличению удельной мощности SiC-приборов.

3) Высокая теплопроводность, упрощающая проблему теплоотвода.

4) Высокая температура Дебая, характеризующая термическую стабильность полупроводника.

За счет оптимального использования приведенных параметров карбида кремния на его основе возможно изготавливать следующие электронные компоненты [8]:

- приборы силовой электроники для эксплуатации в системах с повышенными значениями напряжений (более 6 кВ) и плотностей тока (до $5 \cdot 10^3 \text{ А/см}^2$);

- приборы высокочастотной электроники для эксплуатации в системах с повышенными значениями показателя «мощность-частота» (до $10^4 \text{ Вт за } 10\text{--}11 \text{ с}$);

- электронные приборы и датчики основных функциональных величин (температуры, давления, потока) для эксплуатации в условиях высоких температур (более 400°С), радиации (до $10^{16} \text{ нейтронов/см}^2$), агрессивных сред, что особенно ценно при использовании в аэрокосмической, атомной и военной промышленности [30];

- светоизлучающие низковольтные (2–3 В) ресурсосберегающие светотехнические системы.

Как видно, перспективы SiC-электроники очень велики. Однако из-за технологических проблем, связанных со сложностью обработки выращенных кристаллов, работа карбидокремниевых приборов оказалась далека от

теоретических ожиданий, что и обусловило потерю на некоторое время интереса полупроводниковой промышленности к этому материалу.

В последние десятилетия вновь активно развиваются всевозможные методы синтеза карбида кремния, а также способы создания приборов на его основе. Развитие методов Лели и ЛЭТИ позволило осуществить промышленный выпуск электроники, основанной на использовании карбида кремния.

Проблема оптимального использования свойств карбида кремния напрямую зависит от того, насколько совершенным является метод получения применяемого продукта [29], поэтому весьма актуальной задачей, имеющей значение для огромного числа отраслей промышленности, упоминаемых в данном подразделе, является развитие способов синтеза SiC. А учитывая тот факт, что SiC – это материал с наноразмерно-зависимыми функциональными свойствами, возникает необходимость развития и методов синтеза nano-SiC.

1.3. Методы синтеза карбида кремния

Как было указано в предыдущих подразделах атомы в SiC обладают высокой энергией связи, что обуславливает высокую температуру роста кристаллической структуры (более 2000 °C). Таким образом, с целью синтеза карбида кремния требуется приложить экстремальные энергетические параметры для соединения атомов кремния и углерода. Диаграмма состояний карбида кремния в зависимости от концентрации углерода приведена на рисунке 1.5 [24].

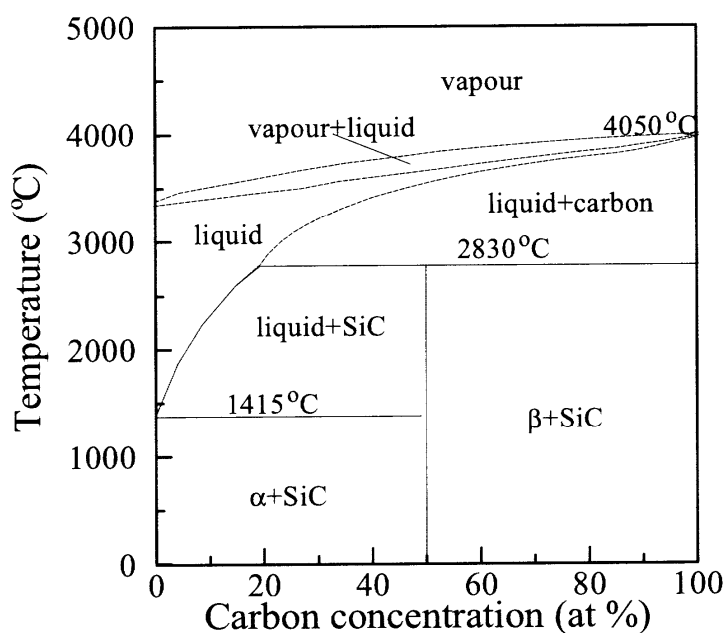


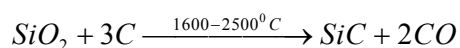
Рисунок 1.5 – Диаграмма состояний карбида кремния

Спектр методов, применяемых для синтеза карбида кремния, является весьма широким. В рамках предлагаемого обзора рассматриваются следующие способы: метод Ачесона, Лели, ЛЭТИ, высокотемпературный синтез, плазмохимический метод, золь-гель способ. Для получения карбида кремния технической чистоты (в целях применения его для абразивных целей) чаще всего используется метод Ачесона (пункт 1.3.1). При выращивании кристаллов карбида кремния используют преимущественно сублимационные методы Лели и ЛЭТИ (пункт 1.3.2). Синтез наноразмерного SiC возможен несколькими способами (пункты 1.3.3-1.3.6).

1.3.1. Метод Ачесона

Метод Ачесона – наиболее распространенный метод для получения карбида кремния промышленной чистоты в промышленных масштабах (десятки тонн). Существует множество модификаций метода, например [31, 32, 33, 34, 35], однако по существу технология не претерпела значительных изменений с момента ее разработки Эдвардом Ачесоном.

Метод Ачесона [2] основан на явлении сублимации, т.е. испарения и конденсации синтезируемого материала. В простейшем случае процесс синтеза осуществляется в графитовой электропечи спеканием оксида кремния (кремнезема) и углерода:



В простейших электропечах Ачесона [33] через нагреватель – керн – пропускается ток порядка 100 кА, что приводит к выделению тепла. Керн состоит из графитовых блоков. Реакционную массу в виде смеси SiO_2 (природного песка) и С (графита, кокса) помещают в форме полуцилиндра вокруг нагревателя. Тепловая изоляция при этом обеспечивается за счет слоя песка на поверхности смеси прекурсоров. При нагреве реакционной смеси до температуры $\sim 2000^\circ\text{C}$ вокруг керна образуются зоны синтезированного продукта, кристаллов низкой чистоты и непрореагировавших компонентов. Далее синтезированный продукт разделяется по зонам и обрабатывается. Общая схема процесса производства приведена на рисунке 1.6 [35].

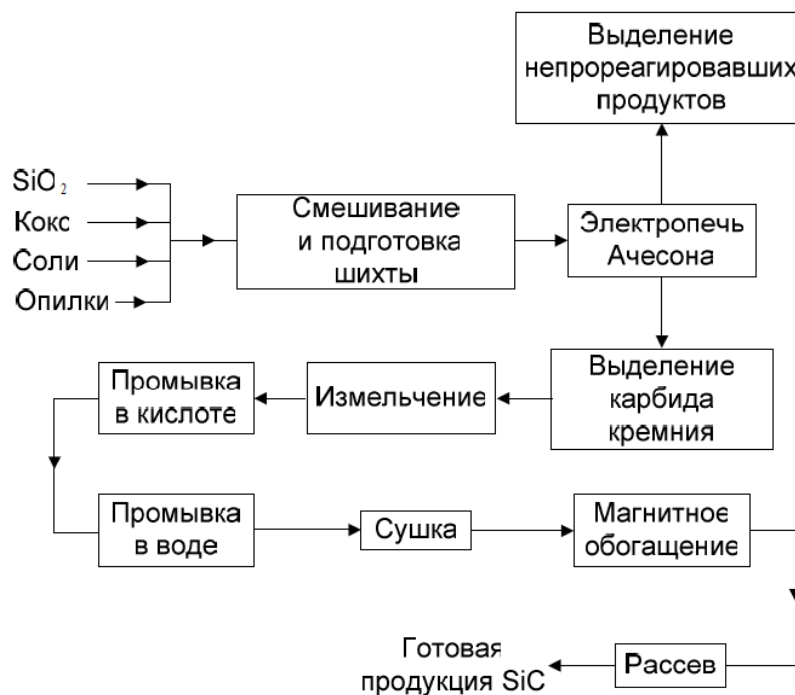


Рисунок 1.6 – Технологическая схема получения порошков карбида кремния методом Ачесона

Такой способ синтеза карборунда достаточно прост, малозатратен, не требует создания особо высоких значений Рt-параметров, использует распространенные компоненты и позволяет получать тонны конечного продукта, что явилось причиной его использования для производства абразивного и огнеупорного карбида кремния вплоть до настоящего времени при многочисленных модификациях самой установки.

Особенности конструкции электропечи Ачесона приводят к неравномерности прогрева: слои вблизи керна нагреваются до 3000 °С, периферийные слои – до гораздо более низкой температуры. Это приводит к принципиальной невозможности обеспечения высокого выхода синтезируемой фазы SiC: доля чистого карбида кремния в продукте составляет порядка 13–15 % при теоретическом выходе 67 % [34]. Столь существенная разница объясняется незавершенностью реакций восстановления–карбидизации в зоне пониженных температур. Разбраковка продуктов реакции осуществляется вручную, визуально, поэтому даже внутри целевой части этих продуктов высокое качество и однородность не гарантированы.

Таким образом, можно назвать следующие недостатками применения метода Ачесона для синтеза карбида кремния (в особенности нанодисперсного), включая как общетехнические проблемы, так и проблемы охраны труда и экологического влияния [8, 34]:

- сильное загрязнение получаемого продукта, малый выход SiC;
- неконтролируемое структуро- и формообразование кристаллов
- выброс в атмосферу огромного количества моно- и диоксида углерода
- неоднородность гранулометрического состава,
- плохая спекаемость получаемого порошкообразного продукта;
- ручная разбраковка продуктов реакции осуществляется в условиях очень высокой запыленности рабочего пространства;
- быстрый износ элементов электропечи (например, подовая теплоизоляция печи быстро насыщается продуктами восстановления – синтеза, теряет свои теплоизолирующие свойства и требует частой замены)
- затруднено получение продукта наноразмерной дисперсности.
- высокая продолжительность процесса получения продукта во времени (может достигать до 30 – 40 часов).

В настоящее время активно развиваются пути избавления от выявленных недостатков процесса синтеза. Так авторы работы [35]

предлагают предварительно механически активировать смесь, а авторы [34] исследуют возможность применения садочных вакуумных печей сопротивления вместо печей Ачесона. В последнем случае, по мнению авторов, нововведение позволит:

- обеспечить практическое отсутствие перепада температур в объеме садки, т. е. увеличить выход годного продукта в 2–2,5 раза;
- уменьшить или исключить ручную разбраковку получаемого продукта;
- канализировать смесь CO–CO₂, образующуюся при восстановлении, к аппаратуре ее нейтрализации, исключив попадание смеси в атмосферу цеха и в окружающую среду и сократив таким образом расходы на разработку, изготовление и эксплуатацию специальных вентиляционных систем, обеспечивающих допустимые условия работы персонала.

Кроме того, существуют работы [36, 37, 38, 39, 40, 41], посвященные поиску возможных углерод- и кремнийсодержащих прекурсоров процесса синтеза, в качестве которых предлагается использовать, в том числе, стекло, сахар, отходы, рисовую шелуху.

1.3.2. Метод Лели и ЛЭТИ

Метод синтеза монокристаллического карбида кремния, отличающегося более высокой чистотой получаемого продукта, был предложен Яном Лели 1955 году [42]. Данный способ позволяет получать продукт в виде чешуйчатых монокристаллов неправильной шестиугольной формы с преимущественной полиморфической структурой 6H-SiC, осаждающихся на холодной подложке. Впервые метод Лели (который также иногда называется методом физического парового переноса, или physical vapour transmission – PVT) был проведен в атмосфере аргона при температуре окружающей среды около 2500 °С в графитовом контейнере, что привело к ограничению размеров кристалла карбида кремния. На основании кристаллического SiC, синтезированного таким методом, стало возможно исследование его основных фундаментальных свойств, в особенности

электрических и оптических. Так, удалось установить, что карбид кремния – полупроводник с непрямой зонной структурой, невысокой вероятностью излучательной рекомбинации и зависимостью ширины запрещенной зоны от политипа [29]. Однако вследствие малого размера кристаллов метод Лели не пригоден для серийного производства, в частности электронных устройств.

С обнаружением ценных особенностей карбида кремния как полупроводника актуальной задачей материаловедения стал поиск оптимального метода выращивания кристаллического SiC. Особенно активно работы по получению карбидокремниевых монокристаллов велись в СССР при Ленинградском электротехническом институте (ЛЭТИ). Так, в 1978 году выходит в свет работа [43], в которой сообщается о разработке методики выращивания монокристаллических слитков SiC в вакууме при температурах ~ 1800 °C со скоростями роста до 1,6 – 2 мм/ч.

Данный метод выращивания карбида кремния в виде объемного монокристалла-слитка впервые назван «методом ЛЭТИ» в 1978 году в работе [44]. Метод позволяет осуществлять сравнительную управляемость процесса образования кристаллов, постепенным увеличением скорости их роста. Такой способ позволил добиться получения монокристаллов гексагональной формы со средними размерами до 20 мм.

При использовании «метода ЛЭТИ» в дальнейшем удалось вырастить кристаллы диаметром до 4 дюймов (примерно 10 см) [8]. В настоящее время в СПбГЭТУ «ЛЭТИ» коммерчески доступны монокристаллы SiC диаметром 75 мм (рисунок 1.7). Такие размеры позволяют применять базовые процессы планарной технологии и создавать на основе кристаллов-подложек SiC различные типы приборов силовой и высокочастотной электроники, оптоэлектроники и микросистемной техники. В настоящее время в разработке находится метод изготовления слитков карбида кремния диаметром 100 мм.



Рисунок 1.7 – Монокристалл-слиток SiC диаметром 75 мм, выращенный по «методу ЛЭТИ» (вид сверху и сбоку)

Следует заметить, что в настоящее время метод ЛЭТИ является по сути единственным промышленно применяемым способом синтеза монокристаллического карбида кремния. Так в незначительно модифицированном виде данный метод используется мировым лидером, фактически монополистом на рынке монокристаллического SiC, американской компанией Cree.

Таким образом, условно основные методы получения кристаллов SiC, которые базируются на сублимации, можно привести на рисунок 1.8. [8].

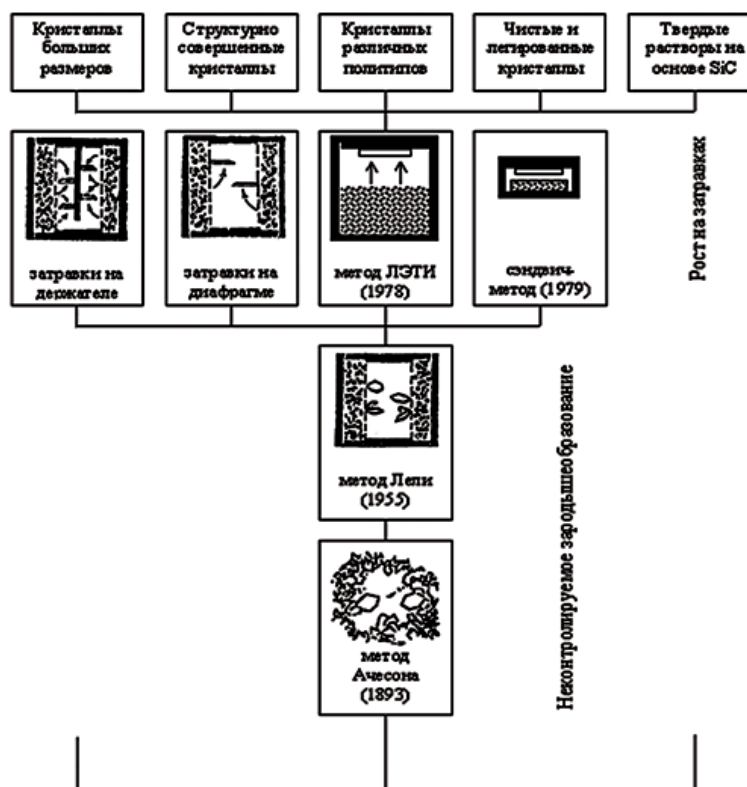


Рисунок 1.8 – Эволюция сублимационных методов получения кристаллов карбида кремния

Недостатками сублимационных методов являются неуправляемое зарождение кристаллов и дендритный характер их роста, что приводит к разбросу электрических и структурных параметров кристаллов, выращенных в одном процессе. Кроме того, высокие температуры выращивания (до 2600 °С) создают серьезные трудности для стабилизации режимов роста, прежде всего вследствие существенного дрейфа параметров графитового нагревателя при этих температурах.

Одной из важных проблем на сегодня является уменьшение плотности дефектов в выращиваемых монокристаллах и в частности уменьшение плотности микропор, что имеет огромное значение при создании силовых приборов. Факторов, влияющих на качество выращиваемых кристаллов достаточно много. И одним из немаловажных является качество поверхности затравки. Особенности основного на настоящий момент метода получения объемных монокристаллов карбида кремния – метода ЛЭТИ – таковы, что исключить влияние затравки на растущий кристалл, путем, например, уменьшения ее размера, невозможно. Диаметр растущего монокристалла определяется диаметром затравки и его разрачивание в процессе кристаллизации возможно лишь в небольших пределах.

1.3.3. Высокотемпературный синтез

Высокотемпературный синтез (CS – combustion synthesis) является эффективным методом для производства широкого спектра материалов, включая порошки и чистые продукты из керамики, интерметаллидов, композитов и функционально градуированных материалов. Этот метод был открыт в начале 1970-х годов в СССР [45], и развитие этого метода привело к появлению нового научного направления в материаловедении. Есть два режима высокотемпературного синтеза: самораспространяющийся высокотемпературный синтез (CBC или SHS – self-propagating high-temperature synthesis) и синтез объемного горения (VCS – volume combustion synthesis). Схема этих режимов показано на рисунке 1.9. В обоих случаях реагенты могут быть как в форме мелкого порошка, так и виде гранул.

Образцы нагреваются от внешнего источника (например, вольфрамовой катушки, лазера) либо локально (в случае СВС), либо равномерно (в случае VCS), для того чтобы начать экзотермическую реакцию [46].

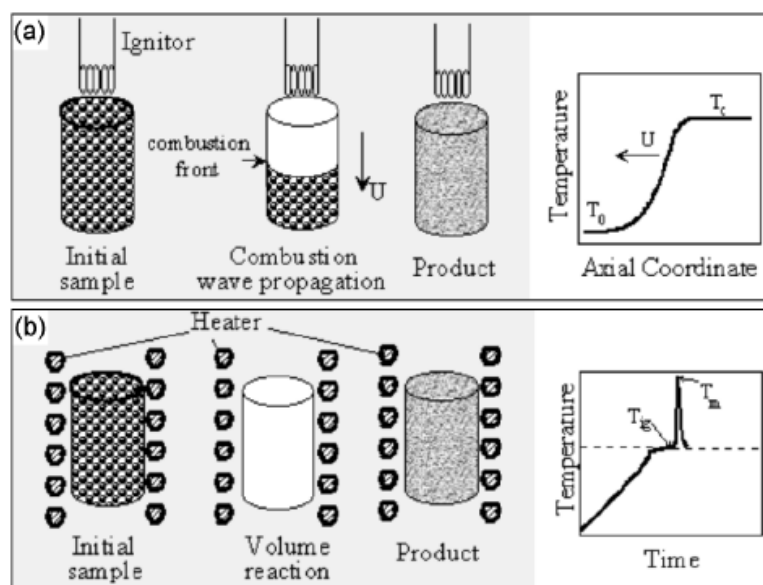
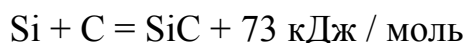


Рисунок 1.9 – Два режима высокотемпературного синтеза СВС и VCS

Характерной особенностью режима СВС (рисунок 1.9, а) является то, что при локальном начале самостоятельная реакция быстро распространяется сквозь гетерогенную среду смеси реагентов в виде волны посредством экзотермических химических реакций, приводящих к синтезу желаемого продукта. Температура волнового фронта имеет, как правило, довольно высокие значения (2000-4000 К).

Во время синтеза объемного сгорания (VCS) (рисунок 1.9, б), весь образец нагревается равномерно в управляемом режиме, пока реакция происходит одновременно во всем объеме. Этот режим синтеза больше подходит для слабо экзотермических реакций, которые требуют подогрева перед зажиганием, и иногда его называют режимом теплового взрыва. Термин "взрыв", используемый в данном контексте, относится к быстрому росту температуры после инициированной реакции. По этой причине синтез объемного сгорания, пожалуй, более подходящее название для этого режима [47].

В случае синтеза SiC химическая реакция высокотемпературного синтеза может быть записана следующим образом:



Эта реакция имеет умеренную энтальпию образования продукта (по сравнению с $\Delta H_{273} = -230$ кДж / моль для Ti-C системы) и, следовательно, относительно низкую адиабатическую температуру горения $T_{\text{ad}} = 1860$ К (по сравнению с 3290 К для Ti-C реакции). Таким образом, в этой системе не просто выполнить самостоятельный СВС процесс, однако, почти вся доступная литература рассматривает высокотемпературный синтез карбида кремния, связанный с этим химическим путем. Существует несколько подходов, разработанных для повышения реакционной способности Si-C системы:

- а) CS с предварительным подогревом прекурсоров;
- б) CS с дополнительным электрическим полем;
- в) химическая активация процесса CS;
- г) синтез в СВС-системах Si-C-воздух/N;
- д) механическая активация исходной смеси

Применение того или иного подхода зависит от желаемых свойств продукта, например, чистоты, распределения частиц по размерам и морфологии, объема выпуска продукта и стоимости.

Рисунок 1.10 представляет собой последовательность операций, необходимых для CS технологии. Обезвоженные порошки необходимых реагентов (например, кремния и углерода) в соответствующем соотношении перемешивают в течение нескольких часов, чтобы достичь состояния высокой однородности. Подготовленная таким образом смесь загружается в реактор, который затем запечатывается и изолируется от внешней среды посредством вакуумного насоса. После этого реактор заполняется инертным или реактивным газом (Ar, N₂, воздух). Постоянный поток газа может поставляться с такой скоростью, что он проникает через пористую смесь реагентов.

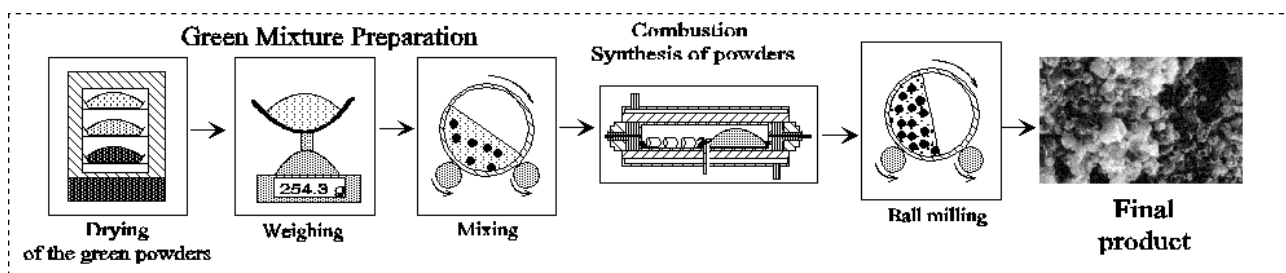


Рисунок 1.10 – Общая схема СВС-процесса

Первая публикация о самораспространяющемся высокотемпературном синтезе карбида кремния [48] описывает оптимизацию предварительного нагрева реактивной смеси, для того чтобы производить чистый порошок карбида кремния. Авторы показали, что синтез, проводимый в потоке аргона при начальной температуре 900 К, приводит к стабильному распространению волн сгорания в стехиометрической Si+C смеси с образованием порошка β -SiC с размером зерна ~ 3 мкм. Позже этот общий подход увеличения температуры горения посредством предварительного подогрева реактивной смеси был использован многими другими исследователями для синтеза порошка SiC.

При этом VCS метод, как видимо, позволяет осуществлять синтез наиболее чистого порошка SiC, содержащего 99,6% β -фазы, $<0.05\%$ свободного кремния, 0,1% свободного углерода и 0,3 % кислорода. Известно также [49, 50], что эффект самоочищения является характерной особенностью CS-методов. Действительно, было показано, что 50% металлических примесей, представленных в начальных прекурсорах, были устранены в условиях высоких температур CS волны.

Важно заметить, что подход «CS+подогрев» позволяет одним шагом производить SiC-керамику. В первый раз это было продемонстрировано японскими учеными в 1985 году [49], которые использовали метод самораспространяющегося высокотемпературного спекания при высоком давлении. В этом случае смесь Si+C инкапсулируются в ячейки, давление на каждой из которых равно 3 ГПа. Реакция была инициирована подогревом ячейки углерода нагревателем. Керамика, которая была синтезирована в

оптимальных условиях, содержит ~ 96% от β -SiC фазы, имеет плотность 2,9 г/см³ и микротвердость 23 ГН/м².

Другой способ использования подогрева при высокотемпературном синтезе SiC для обеспечения условий самоподдерживающегося режима заключается в прохождении тока сквозь начальную реакционную среду. Этот подход был впервые предложен [49], а затем продолжен в работах группы Стейнберга [51, 52] и группы Мунир [53, 54, 55, 56].

В работе [49] использовалось прямое прохождение электрического тока через образец, то есть Джоулев подогрев, ведущий к самовозгоранию. Этот процесс включает в себя три этапа: (I) на первом этапе происходит простой инертный подогрев среды (прекурсоров) для возбуждения реакции СВС. Тепло, порожденное сопротивлением реагента, подогревает образец и повышает температуру. Если приложенное электрическое поле отключается на этом этапе, SiC продукт не обнаруживается; (II) второй этап СВС-реакции самоиницируется, как правило, в средней части образца, где тепловые потери минимальны. При появлении синтезированного SiC электрическое сопротивление образца резко возрастает, а ток внезапно падает; (III) на третьем этапе спонтанная реакция распространяется по обоим концам образца. Это сопровождается синтезом стехиометрической фазы β -SiC. Продолжительность реакции составляет порядка 0,1 с. Кроме того, показано, что получения субмикронного порошка SiC возможно добиться уменьшением размера частиц исходных прекурсоров.

Следующим универсальным подходом к повышению реакционной способности низко экзотермических Si-C систем, является так называемый химически активированный СВС, который был впервые предложен в работе [57] в 1991 году. Было предложено использовать политетрафторэтилен (ПТФЭ) $(-CF_2-CF_2)_n$ в качестве добавки для порошковой смеси Si+C. Кроме того, имеются публикации о исследовании реакции при добавлении таких соединений, как KNO₃, NaNO₃, NH₄NO₃ и BaNO₃ [58]. Было показано, что (KNO₃-Si) является лучшим среди этих катализаторов, что приводит к

эффективному синтезу относительно небольших SiC частиц (~ 1 мкм) с присутствием в качестве основной примеси свободного углерода количеством около нескольких процентов. Позднее для синтеза порошка SiC была использована более сложная добавка $[Mg + (-CF_2-CF_2-)_n]$ [59].

Метод химической активации также широко используется в сочетании с другими подходами к повышению реактивности Si-C системы, например, проведение реакции в атмосфере химически активных газов (азота и воздуха), поскольку СВС-реакция между кремнием и азотом [60], а также сжигание углерода в воздухе гораздо более экзотермическая, по сравнению с реакцией Si+C. Сначала было предложено использовать воздушную атмосферу, чтобы осуществить высокотемпературный синтез карбида кремния [61]. Позже были проведены эксперименты в чистом азоте [62], где было показано, что волна горения состоит из двух этапов. Первый этап – это реакция азота с кремнием, производящая некоторое количество нитрида кремния, что приводит к подогреву остальных реагентов, а затем реакции карбидизации с максимальной температурой около 2100 °С.

Этот подход также широко используется для синтеза карбида кремния в виде порошков [63, 64, 65, 66, 67, 68]. Стоит отметить возможность восстановления и разложения нитрида кремния во фронте горения, которая может привести к синтезу порошков карбида кремния с минимальным количеством нитрида кремния (<1 % массы).

В настоящее время комбинация различных подходов к повышению активации реакции в системе Si-C широко используется для разработки новых эффективных методов CS. Самые последние из них связаны с так называемым механическим подходом активации.

Высокоэнергетическое дробление шаровой мельницей (НЕВМ – High energy ball milling) является обработкой порошковой смеси в высокоскоростных планетарных шаровых мельницах и других устройствах, где частицы смеси подвергаются значительным механическим воздействиям с силой, достаточной, чтобы разорвать хрупкие и пластически

деформировать эластичные компоненты [69]. Таким образом, такая механическая обработка не только уменьшает размер частиц реагентов, но и увеличивает их контактные поверхности, которые, как правило, свободны от оксидных пленок. Кроме того, при НЕВМ накапливаются дефекты кристаллической структуры в среде. Все эти факторы способствуют повышению химической активности горючей смеси, которая называется механической активацией (МА).

Анализ литературы позволяет сделать вывод, что при механической активации уменьшается температура самовоспламенения различных систем горючей смеси, расширяются пределы воспламеняемости, осуществляется более полная реакция, увеличивается скорость волны фронта горения [70].

Недавно был разработан процесс [71], который включает в себя следующие шаги: 1) добавление небольшого количества (1-3 % массы) NH_4Cl и ПВХ (поливинилхлорида) в порошковую смесь Si-C, 2) механическая активация смесей посредством НЕВМ (2-12 ч); 3) смесь подогревается до температуры (950 – 1200 °С) и сохраняется при этой температуре до самоинициируемой реакции. Было показано, что МА позволяет инициировать реакцию при относительно низкой температуре 1050 °С и достичь полного преобразования при использовании небольшого количества добавок. В результате были синтезированы мелкие порошки $\beta\text{-SiC}$ с удельной поверхностью 4,4 м²/г и с размером частиц <5 мкм. Тем не менее, было показано, что следует применять оптимальное время МА, потому что высокая продолжительность НЕВМ приводит к синтезу больших частиц SiC.

Аналогичный подход, но с синтезом в режиме СВС был разработан в работе [72]. В этом случае должно использоваться большее по сравнению с VCS количество PTFE (~ 6 % массы). Важно также, что в этом режиме может быть получено более узкое распределение частиц по размерам.

Другой способ получения порошка SiC с помощью СВС метода включает в себя последовательность из двух реакций, которые происходят во фронте горения: восстановление кремнезема металлом для получения

чистого кремния, а затем реакция кремния с углеродом. Система $\text{SiO}_2 + \text{Me}$ (Mg, Al) + C намного более экзотермическая по сравнению с системой $\text{Si} + \text{C}$. Таким образом, относительно легко начать СВС в режиме такого восстановительного типа смеси без использования специальных средств повышения химической активности. Можно найти только несколько патентов [73, 74] и научных публикаций [75], которые связаны с СС карбида кремния за счет восстановления кремнезема.

Из работы [76, 77] известно, что если магний (Mg) используется в качестве восстановительного элемента в дополнение к основным твердым продуктам, например SiC и MgO, могут быть получены две другие фазы, т.е. Mg_2SiO_4 и Si. Последние два этапа нежелательны, потому что это не так просто выщелачивать их из синтезированного продукта. 100% преобразование SiO_2 в карбид кремния может быть достигнуто только при высоком давлении аргона. Кроме того при данном способе синтеза трудно контролировать микроструктуру получаемого продукта.

Однако в статье [75] показано, что масштаб неоднородности использованного кремнезема является параметром, который позволяет контролировать размер зерен карбида кремния. В этой же статье было показано, что при в СВС режиме при оптимальных условиях может быть синтезирован чистый порошок $\beta\text{-SiC}$ с удельной поверхностью свыше $100 \text{ м}^2/\text{г}$.

Таким образом, можно выделить следующие особенности высокотемпературного синтеза, в особенности СВС. Преимущества СВС:

- короткое время синтеза (порядка нескольких минут);
- малые потери энергии (внутренняя химическая энергия системы преимущественно расходуется для производства продукта);
- простота технологического оборудования;
- возможность синтеза продукта высокой чистоты;
- возможность получения продукта наноразмерной дисперсности.

Соответствия состава и структуры получаемых продуктов заданным значениям можно добиться рациональным выбором соотношения компонентов и режима синтеза. Однако чаще всего продукты получаются грубодисперсными и не имеют преимуществ перед соединениями, синтезированными традиционными методами. Так же чаще всего для метода СВС используется более дорогое сырье.

Кроме того, в системе Si-C не просто выполнить самостоятельный СВС процесс, что приводит к необходимости повышения реакционной способности прекурсоров различными методами, что приводит к увеличению дополнительных энергозатрат, наличия необходимых технологических особенностей процесса, увеличению времени синтеза, а также необходимости трудоемкой очистки конечного продукта в зависимости от метода увеличения реакционной способности.

1.3.6. Плазмодинамический (плазмохимический) метод и микроволновое спекание

В настоящее время плазмохимический синтез является наиболее распространенным методом, с помощью которого возможно получить высокодисперсные порошки боридов, карбидов, нитридов и оксидов. При этом используется низкотемпературная (4000 – 10000 К) плазма соответствующего фазового состава: азотная, аммиачная, водородная, углеводородная либо аргоновая плазма, которую создают с помощью дугового, тлеющего, высоко- или сверхвысокочастотного разрядов. Характеристики получаемых порошков зависят от используемого сырья, технологии синтеза и типа реактора. Частицы таких порошков чаще всего представляют собой монокристаллы размерами от 10 до 100-200 нм и более. Основные условия получения наночастиц этим методом — протекание реакции вдали от равновесия и высокая скорость образования зародышей твердой фазы при малой скорости их роста.

При высокой температуре плазмы все исходные вещества переходят в газообразное ионизированное состояние. Наличие ионов приводит к

большим скоростям взаимодействия. На следующем этапе в результате закалки происходит выделение продуктов взаимодействия. Варьируя место и скорость закалки, можно получать порошки с заданными составом, формой и размером частиц [78].

В исследовании [79] предпринята попытка получения плазмохимическим методом однофазных нанодисперсных порошков карбида кремния. В основу процесса синтеза положена реакция водородного восстановления тетрахлорида кремния в присутствии гексана в потоке низкотемпературной микроволновой аргоновой или азотной плазмы. В первом случае для получения плазмы использовался микроволновой (СВЧ) плазмотрон мощностью 5 кВт, во втором – электродуговой плазмотрон полезной мощностью 8.5 кВт. Показана возможность получения в обоих случаях однофазных порошков кубической модификации с выходом до 80 % со средним размером частиц в диапазоне 21–150 нм в зависимости от различных технологических параметров. В микроволновом процессе получены более мелкие порошки карбида кремния, но с большим содержанием примесей, в частности, азота. В электродуговом процессе получены более чистые по примесям порошки, но с большим размером зерна.

Разновидностью плазмохимического синтеза является газофазный синтез с использованием лазерного нагрева реагирующей смеси [78]. Конкурентоспособность этого метода обусловлена его надежностью и экономичностью. При лазерном нагреве исключено загрязнение смеси и обеспечена возможность контроля гомогенного зародышеобразования. Другие преимущества лазерного нагрева — отсутствие поверхностей, вызывающих гетерогенное зародышеобразование, возможность управления процессом. Лазер — источник монохроматического излучения с большой яркостью, благодаря чему достигается высокая степень его преобразования в тепло. Лазерный синтез нанокристаллических порошков Si, Si₃N₄ и SiC подробно описан в работе [80]. Для синтеза карбида кремния использовали газовые смеси силана с метаном или этиленом. Размер зерен в полученном

кристаллическом порошке SiC изменялся от 18 до 26 нм, средний размер составлял 21 нм. Исследование [80] показало, что размер наночастиц уменьшается с ростом интенсивности лазерного излучения вследствие повышения температуры и скорости нагрева газов-реагентов. Зерна нанопорошков, синтезированных с применением лазерного нагрева, отличаются узким распределением по размерам и сферической формой.

При плазмохимическом синтезе обеспечиваются высокие скорости образования и конденсации соединения (время реакции – 10^{-3} – 10^{-6} с) и достаточно высокая производительность.

Главные недостатки плазмохимического синтеза — широкое распределение частиц по размерам (от 5 нм до 5000 нм) и, вследствие этого, наличие довольно крупных (до 1-5 мкм) частиц, т.е. низкая селективность процесса, а также высокое содержание примесей в порошке, особенно при использовании дуговых плазменных реакторов вследствие загрязнения продуктами эрозии электродов.

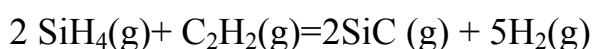
Также наночастицы, синтезированные плазмохимическим методом, имеют большую избыточную энергию, поэтому их химический и фазовый состав может не соответствовать равновесной фазовой диаграмме. Получить наночастицы требуемой стехиометрии помогает кратковременный дополнительный отжиг продукта в контролируемой атмосфере.

1.3.5. CVD

Пленки традиционно наносятся методами химического (CVD) и физического (PVD) осаждения из газовой фазы. Методом CVD возможно осуществить синтез кристаллитов достаточно больших размеров, однако в многослойных или многофазных CVD-пленках удается получить и наноструктуры. Кроме того, способствует образованию нанокристаллических пленок использование лазерного излучения, когда температура осаждения снижается до 600-900 К. При этом обычно температурный интервал осаждения CVD-пленок составляет 1200 – 1400 К, скорость осаждения — 0.03-0.2 мкм/мин [78].

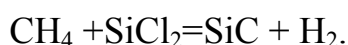
Спектр химических реакций, которые происходят в ходе CVD-процесса, может включать в себя термолиз, гидролиз, окисление, восстановление, нитрование и карбонирование, в зависимости от вида используемых прекурсоров. Во время этих реакций, когда газообразные вещества находятся в непосредственной близости к подложке или самой поверхности, они могут либо непосредственно адсорбироваться на частицах катализатора или на поверхности. Таким образом, процессы диффузии, а также концентрация адсорбатов (пересыщение) приводит к росту твердой фазы на поверхности катализатора [81].

CVD является одним из наиболее подходящих методов, используемых для производства карбида кремния в различных формах тонкопленочных порошков, волокон и наностержней в системе Si-C-HCl. Так, в работе [82] аморфный мелкодисперсный порошок карбида кремния был подготовлен методом CVD в системе SiH₄-C₂H₂ в азотной атмосфере. При этом происходила следующая реакция:



В результате реакции при подборе оптимального соотношения прекурсоров (C₂H₂:SiH₄ –1,2:1) и температуре 1100 °C был получен порошок SiC, состоящий из квазисферических частиц с размерами в диапазоне 0,1-0,5 мкм.

Также возможен CVD-процесс под давлением аргоновой атмосферы с использованием в качестве прекурсоров CH₃SiCl₃ and H₂ без металлических катализаторов [83]. Таким образом, были получены нанопроволоки карбида кремния кубической сингонии достаточно высокой чистоты и однородного диаметра порядка 70 нм. Происходивший процесс образования кристаллов SiC может быть описан серией реакций:



Авторами выдвигается предположение о том, что ширина и длина нанопроволок в основном контролируется температурой осаждения. При

более высокой температуре осаждения темпы роста зерен SiC становятся больше, а размер кристаллических зерен увеличивается.

Таким образом, по технологии CVD возможно получать пленочные квазикристаллические и аморфные структуры, однако затруднено получение порошков с четкой кристаллической структурой. Кроме того, метод CVD позволяет осуществлять синтез частиц SiC специфической морфологии, например, нанопроволок.

1.3.6 Золь-гель метод

Золь-гель технологии получили широкое распространение в 1970-х и начале 1980-х годов, когда сотни исследователей проводили работы по низкотемпературным методам производства оксидной керамики, включая оксиды кремния, алюминия, циркония и титана в плотной монолитной форме [84].

Основные преимущества использования синтеза золь-гель методом состоят в производстве продукта высокой чистоты с очень однородной и мелкодисперсной микроструктурой, что практически не достижимо с использованием обычных методов из-за проблем, связанных с испарением, высокой температурой плавления или кристаллизации.

Установлено, что полученные материалы демонстрируют благоприятные физические и механические свойства, что напрямую связано с процессом синтеза [85].

Золь-гель процесс обычно состоит из двух основных шагов: гидролиза и поликонденсации. Первый начинается с подготовки кремния путем смешивания соответствующего алкоксида как прекурсора с водой и взаимного растворения с образованием раствора. Гидролиз приводит к получению силанольных групп (SiOH), впоследствии конденсирующихся с образованием силоксановых связей (SiOSi). Синтез геля кремниевой кислоты в результате этого процесса приводит к получению жестко связанной между трехмерной сетью, состоящей из субмикронных пор и полимерных цепей. Основная структура и морфология твердой фазы может варьироваться от

дискретных коллоидных частиц в непрерывную цепь, как полимерные сетки [86, 87].

После удаления растворителя посредством проведения сушки, образуется ксерогель, что сопровождается значительным сокращением и уплотнением продукта. Этот этап обработки затрагивает конечную микроструктуру. С другой стороны, сеть не сократится, когда происходит удаление растворителя при сверхкритических условиях, что приводит к получению очень пористого материала низкой плотности.

Тем не менее, для промышленного применения, этот процесс является довольно дорогим, так как требует применения дорогостоящих прекурсоров, особенно по сравнению с классической технологией Ачесон. Кроме того, трудоемкой задачей является обработка жидких реагентов. При этом карботермическое восстановление кремния производится при температуре около 1600 °С.

Среди методов, используемых для синтеза наночастиц, золь-гель технологии считается одним из наиболее распространенных и эффективных. В работе [88] сообщается о синтезе β -SiC с размером кристаллитов от 9 до 53 нм. Широкий диапазон размеров частиц объясняется авторами получением углерода из различных источников.

При этом материалы, полученные золь-гель методом, обладают довольно низкой плотностью по сравнению с продуктами других методов синтеза. Действительно, образцы, полученные золь-гель методом очень пористые и, следовательно, обладают меньшей плотностью по сравнению с теоретическим значением для SiC (3.21 г/см^3). В работе [88] сообщается, что максимальная измеренная плотность образцов при различных прекурсорах кремния и углерода составляет $1,86 \text{ г/см}^3$.

Для улучшения золь-гель процесса возможно подготавливать высокореактивные прекурсоры, а затем уменьшить содержание кремния карботермическим снижением температуры. Один из подходов к ускорению карботермического восстановления кремнезема и увеличения выхода

продукта был выполнен в работе [89], где был получен кристаллический β -SiC, после пиролиза при температуре около 1580 °C в течение 3ч, при использовании как источников кремния и углерода соответственно коллоидного золя кремнезема и сахарозы (C₁₂H₂₂O₁₁). Борная кислота (H₃BO₃), растворимая в водных растворах, непосредственно вводилась в золь. В результате были произведены SiC порошки с размерами зерен около 100 нм в диаметре, хорошо спекаемые (87 % от теоретической плотности) благодаря добавке бора.

1.3.6 Результаты обзора литературы по способам синтеза SiC

Таким образом, по результатам обзора на настоящий момент существует множество способов синтеза карбида кремния. Получение наноразмерных порошков карбида кремния возможно несколькими методиками. Однако сегодня существуют значительные проблемы, не позволяющие применять данные методы в промышленных масштабах и связанные, в зависимости от метода синтеза, чаще всего с высокой стоимостью прекурсоров, энергозатратностью технологий, недостаточной дисперсностью и широким распределением по размерам.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ СТЕНД НА ОСНОВЕ ИМПУЛЬСНОГО СЕКЦИОНИРОВАННОГО ЕМКОСТНОГО НАКОПИТЕЛЯ ЭНЕРГИИ

Исследования по синтезу ультрадисперсного продукта системы Si-C проводились на установке, включающей в себя импульсный сильноточный коаксиальный магнитоплазменный ускоритель (КМПУ) и экспериментальный стенд, основным элементом которого является емкостной накопитель энергии (ЕНЭ). Применение данной методики основано на возможности генерации плазменного потока сверхзвуковой скорости в канале КМПУ и истекании ее в свободное пространство, что обеспечивает условия для синтеза ультрадисперсного карбида кремния. Генерация струи осуществляется за счет кондуктивных и индуктивных электродинамических явлений.

Экспериментальный стенд включает в себя различные системы и устройства, призванные обеспечить безопасное и корректное проведение экспериментов с возможностью управления основными параметрами протекания процесса и измерения физических величин. Электрическая схема экспериментального стенда приведена в приложении 1.

Силовой стенд, представляющий собой совокупность устройств, осуществляет необходимый режим работы электроустановки. Он расположен в отдельном помещении. Лицевая панель силового стенда приведена на рисунке 2.1. Элементы контроля и управления стендом размещены в помещении операторной.



Рисунок 2.1 – Лицевая панель лабораторного стенда

2.1 Емкостной накопитель энергии

ЕНЭ, используемый в данной работе, обеспечивает энергетические показатели в пределах следующих максимальных значений: зарядное напряжение $U_{зар}=5,0$ кВ, емкость $C=28,8$ мФ, накапливаемая энергия $W=360$ кДж. В состав накопителя входят 24 модуля (или 12 секций) по 6 конденсаторов марки ИС5-200 (И – импульсные; С – с саволовой изоляцией; 5 – номинальное напряжение, кВ; 200 – емкость, мкФ) в каждом (рисунок 2.2).



Рисунок 2.2 – Импульсные конденсаторы на стойках стенда

2.2 Система питания, зарядки и разрядки

Схема питания силового стенда соединяется с трехфазной сетью 380/220 кВ переменного тока посредством рубильника и автоматического выключателя. Включение питания стенда, а также регулирование подаваемого на лабораторную установку напряжения осуществляется с пульта управления за счет магнитного пускателя КТ (КМИ-22510) и тиристорного регулятора Т (Т15-80-7), конструктивно представляющих собой единое устройство в отдельном корпусе (БМП), представленное на рисунке 2.3. Однофазное напряжение, снимаемое с выхода БМП, подается на силовой трансформатор, выполненный в виде трех трансформаторов ОМ-125/10-71У1 (рисунок 2.4), которые с целью увеличения мощности соединены параллельно. При этом регулирование напряжения на первичной обмотке за счет регулятора происходит в пределах 0 – 100 В, а на вторичной – в пределах 0 – 5 кВ.

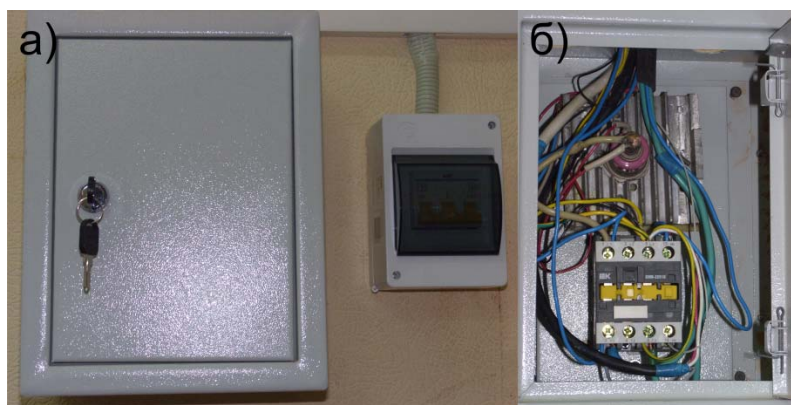


Рисунок 2.3 – Автоматический выключатель и БМП



Рисунок 2.4 – Трансформаторы ОМ-125/10-71У1

Преобразование переменного напряжения вторичной обмотки трансформатора в постоянное возможно с помощью однофазного мостового выпрямителя ВВ, выполненного на основе диодных сборок КЦ201Е и изображенного на рисунке 2.5. Таким образом, модули ЕНЭ заряжаются постоянным напряжением до 5 кВ.



Рисунок 2.5 – Однофазный мостовой выпрямитель

Ток, проходящий через зарядный контур модулей накопителя, ограничивается до значения 5 мА блоком зарядных резисторов серии ПЭВ-100 и сопротивлением 56 кОм каждый. Конструктивно эти резисторы представляют собой герметичные полые полиэтиленовые цилиндры с водой, что позволяет рассеивать тепловую энергию, выделяющуюся в больших объемах при зарядке накопителя. На каждую секцию ЕНЭ приходится по одному зарядному резистору. Таким образом, 24 зарядных сопротивлений соединены параллельно и размещены на задней панели стенда (рисунок 2.6).



Рисунок 2.6 – Блок зарядных резисторов

Разрядка модулей ЕНЭ осуществляется посредством их коммутации с шинами сборного коллектора. Для данной цели служат индивидуальные импульсные игнитронные разрядники типа ИРТ-6 (рисунок 2.7), способные в течении импульса тока амплитудой до 200 кА и длительностью порядка 10 мкс пропускать до 30 Кл электричества. Функцию управления разрядниками осуществляют четыре БУИ (блоки управления игнитронами) (рисунок 2.8). Каждый из разрядников запускается посредством поджигающего высоковольтного импульса (около 4 кВ) формируется индивидуально для каждого разрядника с помощью импульсного трансформатора, установленного около каждого ИР. Низковольтные первичные обмотки каждой трех импульсных трансформаторов ИТ соединены последовательно и запитываются одним общим импульсом от БУИ. От каждого БУИ запитаны две параллельных цепи питания ИТ. Управляющий импульс на БУИ подается по коаксиальному кабелю от генератора импульсов (ГИ), в качестве которого используется стандартный шестиканальный генератор задержанных импульсов ГИ-1.



Рисунок 2.7 – Игнитронный разрядник и импульсный трансформатор

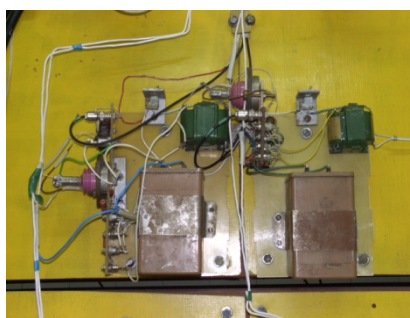


Рисунок 2.8 – Блок управления игнитронами

Для соединения модулей накопителя и сборного коллектора, к которому присоединена нагрузка в виде КМПУ, служит разрядный контур, включающий в себя 48 коаксиальных кабелей РК-50-13-17 (по два кабеля длиной 2 м каждый на один модуль). Разрядный контур обладает низкой суммарной индуктивностью $L_k=0,3 \cdot 10^{-6}$ Гн.

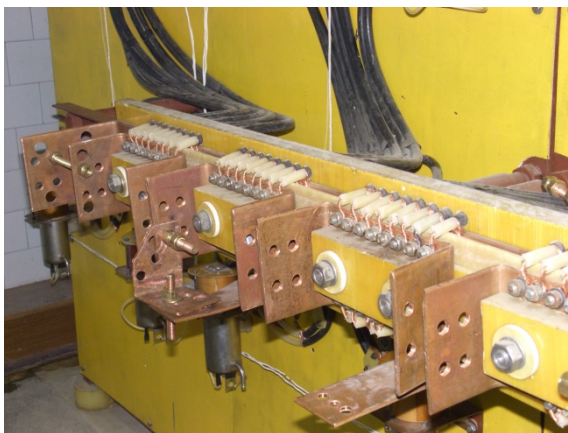


Рисунок 2.9 – Сборный коллектор емкостного накопителя энергии

2.3 Система управления питанием и контроля зарядки и разрядки накопителя

Управление общей работой лабораторной установки (осуществление зарядки модулей накопителя, включение-снятие электромагнитной блокировки ЭБ, управление БУИ) осуществляется в пульте управления (ПУ). ПУ представляет собой металлический ящик размером 240x320x140 мм с размещенными в нем органами управления и сигнализации (рисунок 2.10).



Рисунок 2.10 – Пульт управления

Основные действия, производить которые возможно с пульта управления, а также значения индикации сигнализационной аппаратуры приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1. Действия пульта управления

Коммутационный или сигнализационный аппарат	Тип прибора	Действие или значение
K1	переключатели П2Т-5	Подача электропитания на ПУ
K2		Подача питания на катушку втягивающегося реле электромагнитной блокировки (ЭБ)
K3		Включение магнитного пускателя КТ (действие возможно только при закрытой двери помещения и поднятой ЭБ)
K4		Подача питания на БУИ
K5		Подача питания на дополнительные устройства лабораторной установки
V1	диоды SMA4007	Красный цвет – присутствие питания на БУИ
V2		Красный цвет – присутствие питания на дополнительных устройствах
V3		Красный цвет – дверь открыта
V4		Зеленый цвет – дверь закрыта
V5		Зеленый цвет – ЭБ снята
V6		Красный цвет – ЭБ включена
V7		Красный цвет – присутствие питания на силовом стенде
V8		
Потенциометр ПТ		Регулирование напряжения, подаваемого на ТВ, от 0 до 100 В при изменении угла открытия тиристора Т от 0 до 180 ° (импульс управления – от фазосдвигающего устройства СУ)

Контроль зарядных напряжения и тока накопителя осуществляется пультом контроля (ПК), конструктивно представляющем корпус из стеклотекстолита размерами 570x400x160 мм с размещенными на нем

измерительными приборами, устройствами индикации и органами управления (рисунок 2.11).

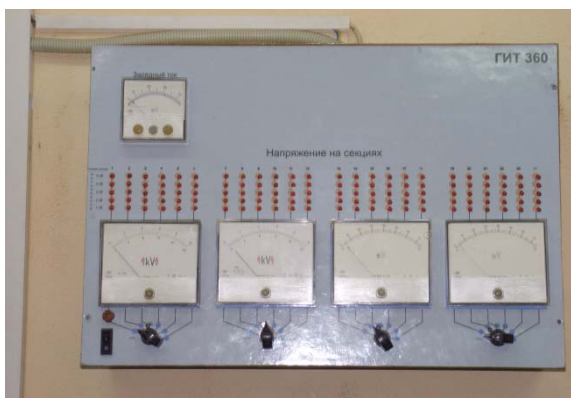


Рисунок 2.11 – Пульт контроля зарядного тока и напряжения

Для контроля зарядного тока модулей снимается сигнал с шунта $R_{ш}$, представляющего собой нихромовую катушку, установленную в минусовой цепи зарядного контура и подается на амперметр, установленный в верхней части панели ПК.

Контроль зарядных напряжений модулей осуществляется на основании сигналов, снимаемых с делителей напряжения, собранных на резисторах типа КЭВ-5 4,7 МОм и СФ-0,25 6,8 кОм. Эти сигналы подаются на вход ПК.

Основным принципом построения схемы ПК, осуществляющей контроль зарядных напряжений модулей ЕНЭ, является обеспечение независимого контроля напряжения заряда всех 24 модулей накопителя с возможностью его точного измерения при минимальном количестве измерительных приборов. Так, для контроля напряжения с шагом дискретизации 1 кВ используются 5-ти каналные индикаторы уровня сигнала на светодиодах, что обеспечивает последовательное загорание светодиодов при изменении напряжения на модулях на 1 кВ (при напряжении 5 кВ горят все пять светодиодов). Точное измерение напряжения заряда модулей накопителя осуществляю четыре стрелочных вольтметра V1-V4 с классом точности 1,0, соединенные с делителями напряжения через 8-ми ступенчатые пакетные переключатели ПВ, которые обеспечивают переключение прибора на нужный модуль установки.

2.4 Система синхронизации

Для синхронизации работы всей схемы лабораторной установки предназначен шестиканальный генератор задержанных импульсов ГИ-1 с цифровым отчетом. ГИ-1 является источником импульсов треугольной формы, задержанных относительно опорного (внешнего или внутреннего) на определенный интервал времени. Каждый выходной импульс имеет независимую регулировку величины задержки и отдельный выход.

Генератор может вырабатывать до 6 импульсов. 1-й импульс вырабатывается в момент $t=0$ от задающего генератора. Каждый из шести блоков может выдавать импульс с регулируемой задержкой по времени до $1,0 \pm 0,1$ мс и запускаться как от задающего блока, так и от любого другого генератора. Таким образом, суммарная задержка импульса относительно нулевого может набираться за счет последовательного включения блоков длительностью до 6 мс. Кроме того, сам генератор и каждый из его шести блоков могут запускаться от импульса внешнего источника, например, от высокоскоростной фоторегистрирующей установки ВФУ-1. Длительность задержки импульса любого блока относительно задающего фиксируется и выводится на цифровой индикатор.

2.5 Система регистрации

Система регистрации включает в себя совокупность устройств, позволяющих определять величины токов и напряжений в течение проведения эксперимента.

Измерение тока, протекающего через сборный коллектор (порядка сотен кА), а значит и через электроды магнитоплазменного ускорителя, осуществляется посредством особого измерительного устройства – трансформатора (или катушки) Роговского.

Конструктивно трансформатор Роговского представляет собой обмотку в виде высокоомного провода, намотанного на жилу кабеля РК-50-17-3 в полиэтиленовой изоляции, сопротивление которого составляет порядка 1000 Ом. Количество витков, намотанных на коаксиальный кабель,

приблизительно равно 700 витков. Кабель с намотанными витками помещен в полиэтиленовом корпусе, экранированном медной фольгой. Внешний вид трансформатор показан на рисунке 2.12.

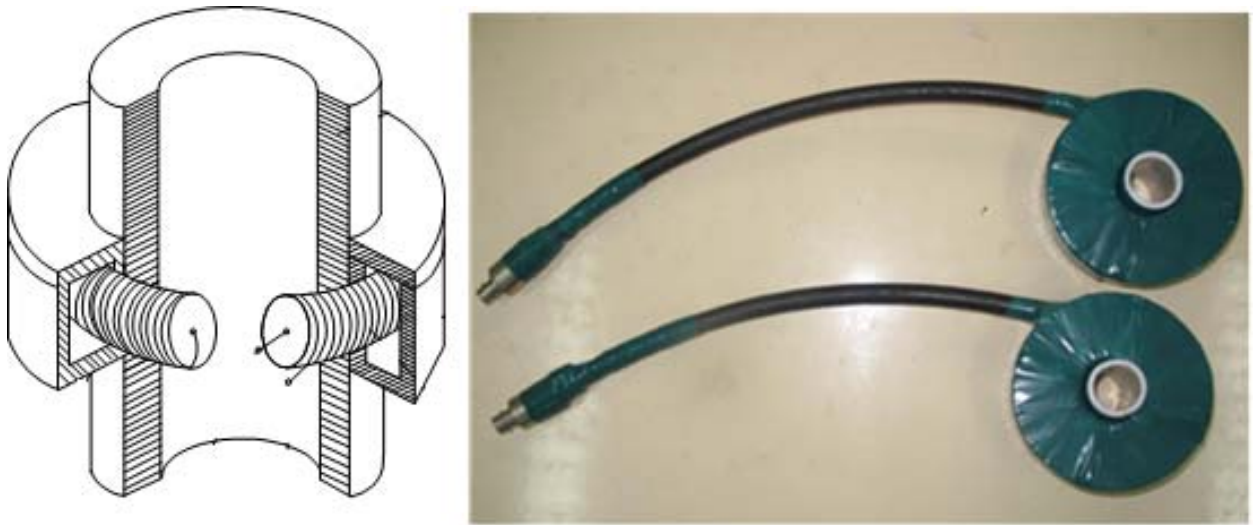


Рисунок 2.12 – Трансформатор Роговского

Особенность трансформатора Роговского заключается в том, что с его помощью возможно снять сигнал, пропорциональный изменяющимся во времени токам или их производным. Принцип действия трансформатора основан на свойстве изменяющегося по времени тока i_1 создавать магнитное поле, которое индуцирует в катушке, охватывающей токовую цепь, напряжение, пропорциональное изменению тока di_1/dt .

На основе несложных преобразований из закона полного тока

$$\int_C B ds = \mu I$$

возможно получить выражение для индуцированного напряжения:

$$u_1(t) = \frac{\mu ns}{\ell} \frac{di_1}{dt} = M \frac{di_1}{dt}$$

Чтобы получить величину, пропорциональную току i_1 , необходимо установить интегрирующий элемент. В данном случае в качестве интегратора используется RC-цепь, построенная по схеме, показанной на рисунке 2.13.

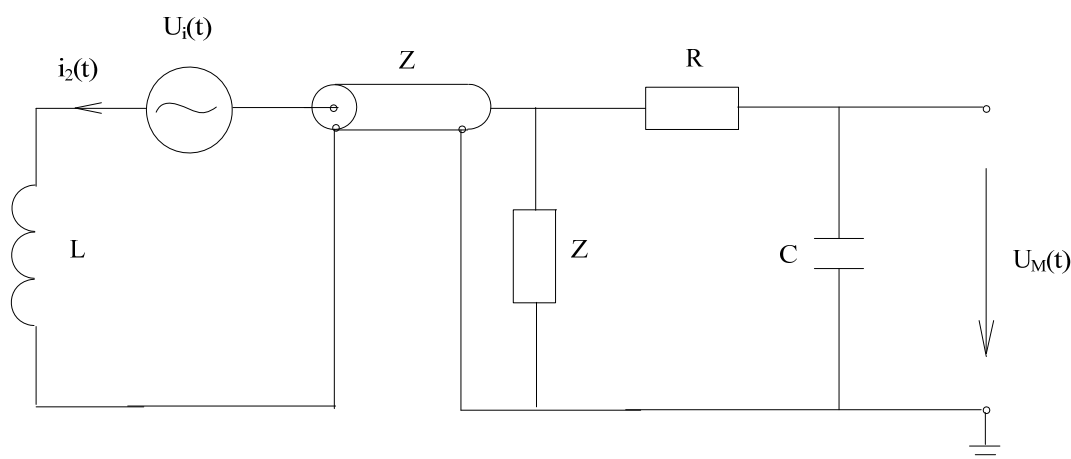


Рисунок 2.13 – Электрическое интегрирование сигнала $U_i(t)$, снимаемого с катушки Роговского RC- цепью

Такая схема имеет диапазон рабочих частот, ограниченный нижним пределом, когда интегрирующий элемент еще имеет интегрирующие свойства ($\frac{1}{\omega C} \ll R$), и верхним пределом, обусловленным конечным волновым сопротивлением нагрузки Z ($\omega L \ll Z$). С учетом указанных положений выражение для напряжения на выходе RC-цепи выглядит следующим образом:

$$u_M(t) = \frac{1}{RC} \int u_i(t) dt = \frac{M}{RC} i_1(t)$$

Таким образом, снимаемое с выхода интегрирующего устройства напряжение прямо пропорционально измеряемому току i_1 . При подключении сигнала напряжения к входу осциллографа возможно получить кривую изменения тока во времени, которую необходимо отградуировать в соответствующих единицах измерения тока.

Для измерения быстроизменяющегося напряжения на шинах магнитоплазменного ускорителя используются омические делители напряжения.

Простейший омический делитель напряжения включает в себя два последовательно соединенных сопротивления R_1 и R_2 (рисунок 2.14), находящихся в соотношении $R_1 > R_2$. Передаточным отношением делителя называют отношения напряжения $u_1(t)$, подлежащего делению, к

измеряемому сигналу $u_2(t)$, снимаемому с низковольтной части делителя R_2 . Номинальное передаточное отношение определяется по формуле:

$$k = u_1(t) / u_2(t) = (R_1 + R_2) / R_2$$

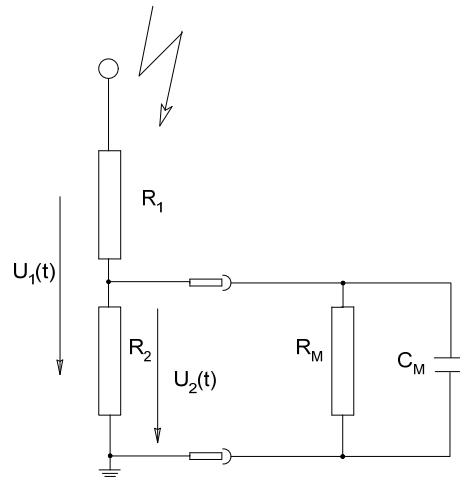
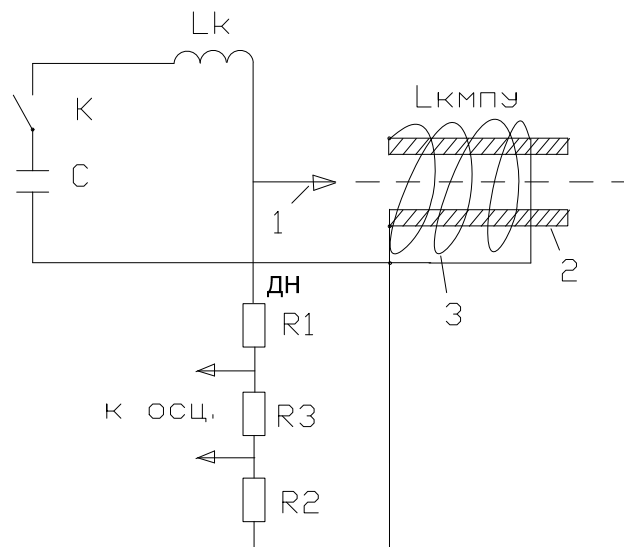


Рисунок 2.14 – Омический делитель напряжения

В случае с КМПУ схема подключения омического делителя напряжения осуществляется следующим образом (рисунок 2.15).



1-центральный электрод, 2-электрод-ствол, 3-соленоид-индуктор, С- емкостной накопитель, К- ключ - коммутатор разрядного контура, L_k - собственная индуктивность разрядного контура, $L_{КМПУ}$ - индуктивность соленоида, ДН -делитель напряжения

Рисунок 2.15 – Схема присоединения делителя напряжения к КМПУ

Параллельно низковольтной части делителя R_2 подключается входное полное сопротивление измерительного устройства, вследствие чего величина

передаточного отношения отклоняется от номинального. Для измерения импульсов напряжения с большой крутизной измеряемый сигнал от делителя напряжения подводится к осциллографу коаксиальным кабелем, к концу которого подключено волновое сопротивление.

Делитель ДН выполнен из малоиндуктивных резисторов ТВО. Номинал сопротивления делителя:

$R_{об}=64,016$ кОм - полное сопротивление;

$R_1=R_2=2$ и 62 кОм - высокоомные плечи;

$R_3=0,016$ Ом - низкоомное плечо

Исходя из номинальных значений сопротивлений делителя, коэффициент деления должен быть 10^3 (1:1000). Коэффициент деления ДН с учетом кабеля уточнялся экспериментально. Емкостной накопитель заряжался до $U_{зар}=0,5\div 5,0$ кВ. При разомкнутом разрядном контуре запускались разрядники и напряжение подавалось на ДН, подключенный к сборному коллектору в месте присоединения КМПУ. Сигнал с низкоомного плеча ДН осциллографировался.

2.6 Система защиты

Система защиты электроустановки позволяет предотвратить возникновение аварийных режимов работы и снизить их последствия.

Электромагнитная блокировка (рисунок 2.16) обеспечивает разряд емкостей накопителя через зарядные сопротивления в аварийных режимах и в отключенном состоянии. Конструктивно электромагнитная блокировка представляет собой втягивающее реле и механическую контактную систему, рис. Для контроля за положением контактов в устройстве ЭБ использован концевой выключатель типа МП-1 с нормально замкнутыми и нормально разомкнутыми контактами. Управление ЭБ и контроль за ее состоянием обеспечивается с помощью пульта управления ПУ.

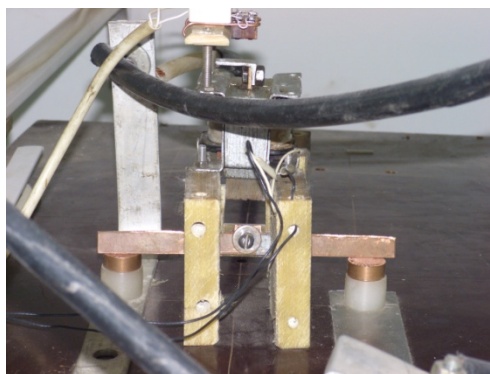


Рисунок 2.16 – Электромагнитная блокировка

Для обеспечения безопасности проведения работ на установке силовой стенд расположен в отдельном помещении. Подача электропитания на стенд возможна только при закрытой двери, для чего на ней установлен концевой выключатель типа ВПК-11 (рисунок 2.17.), контакты которого обеспечивают необходимую логику управления установкой с ПУ. При подаче питания на стенд блок - контакты (БК) магнитного пускателя обеспечивают включение красной сигнальной лампы (СЛ), расположенной над входной дверью помещения силового стенда (рисунок 2.18).



Рисунок 2.17 – Концевой выключатель и сигнальная лампа

2.7 Взаимосвязь систем и устройств электроустановки силового стенда

На основании представленных в разделе технических основ работы электроустановки на основе емкостного накопителя энергии можно составить схему взаимодействия основных частей и систем, представленную на рисунке 2.18.

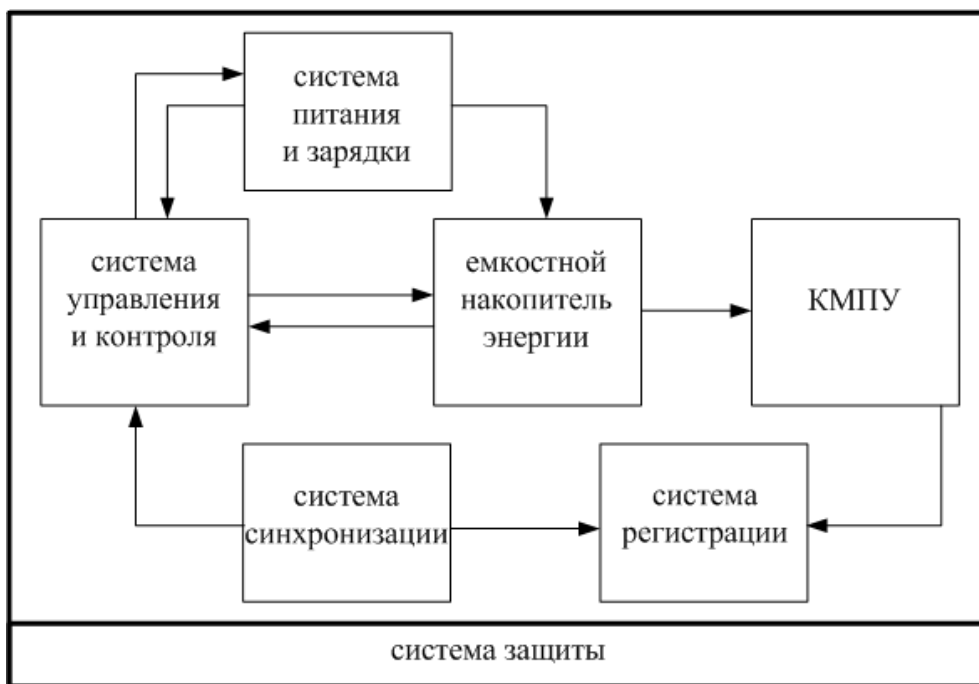


Рисунок 2.18 – Взаимосвязь систем и устройств электроустановки силового стенда

3. КМПУ: УСТРОЙСТВО, ПРИНЦИП ДЕЙСТВИЯ, РАЗРАБОТКА КОНСТРУКЦИИ УЗЛА ЦЕНТРАЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА КМПУ

3.1 Принцип действия и общая схема КМПУ

Класс устройств, называемых плазменными ускорителями, предназначен для получения ускоренных до сверхзвуковых скоростей потоков плазмы. Кинетическая энергия ионов, достигаемая в процессе плазменного выстрела, может достигать порядка 10 эВ – 1 МэВ [90].

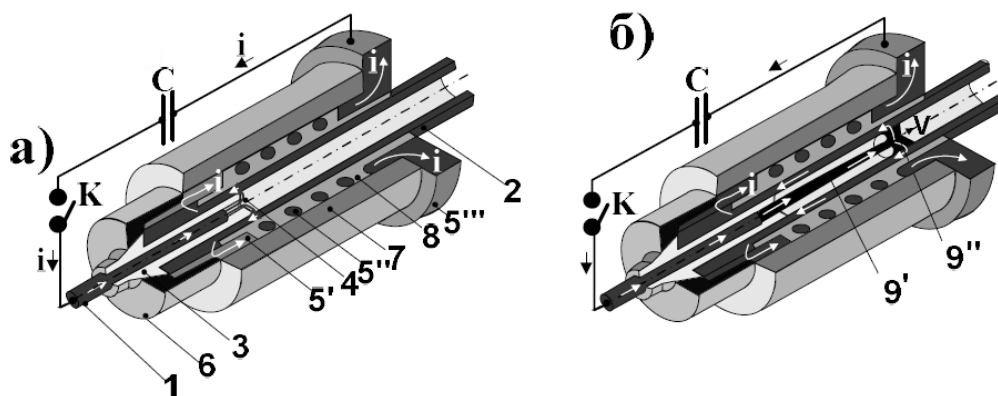
Плазменные ускорители, несмотря на широкое разнообразие их конструкций и способов применения, имеют общий принцип действия. Плазма, получаемая посредством пробоя промежутка между электродами (вне зависимости от их формы и расположения), ускоряется под действием электрического поля сил кондукции.

По способу взаимного размещения электродов плазменные ускорители разделяют на рельсовые (рельсотроны) и коаксиальные. Рельсотроны в простейшем случае представляют собой два параллельно расположенных электрода – стержни-рельсы. В коаксиальном ускорителе имеется внутренний и наружный коаксиальный цилиндры. В обоих случаях процесс образования начинается после подключения электродов к какому-либо импульсному источнику энергии. Спустя некоторое время происходит пробой диэлектрического промежутка между электродами и образование плазменного потока, по которому протекает ток I через электроды-рельсы в рельсотроне и через центральный электрод и электрод-ствол в коаксиальном ускорителе. Вокруг направляющих электродов в рельсотроне и вокруг внутреннего электрода в коаксиальном ускорителе возникает азимутальное магнитное поле \vec{B} , которое взаимодействует с полем тока, протекающего по плазменному промежутку, и создает силу \vec{F} , направленную в сторону, противоположную местам подвода тока к электродам. Если ток распределен в среде, то на единицу объема воздействует сила $\vec{j} \times \vec{B}$, а на весь выделенный объем A :

$$\vec{F} = \int_A \vec{j} \times \vec{B} dA$$

Эта сила нормальна к направлениям тока и магнитного поля. Ее направление действия не зависит от направления тока, так как со сменой знака i меняется и направление \vec{B} . Токовая петля, состоящая из электродов и плазменного промежутка, стремится как бы расшириться, увеличить свои линейные размеры. При этом образовавшаяся струя плазмы ускоряется до скоростей, близких к сверхскоростным значениям (несколько км/с). Происходит вынос материала вместе с плазменным потоком в камеру ускорителя, где давление и температура достигают критических значений. Выделяющаяся энергия соизмерима с энергией химических связей, происходит изменение свойств среды. [91]

В данной работе используется импульсный сильноточный коаксиальный магнитоплазменный ускоритель (КМПУ), разработанный в Томском политехническом университете [10]. Базовая конструкция КМПУ изображена на рисунке 3.1.



а) исходное состояние, б) работа

Рисунок 3.1 – Схема, устройство и принцип действия КМПУ

На рисунке обозначены элементы КМПУ: 1.Центральный электрод. 2.Электрод-ствол. 3.Изолятор центрального электрода. 4.Канал формирования плазменной структуры. 5. Индуктор (5'-контактный цилиндр, 5''-соленоид, 5'''-контактный фланец). 6. Заглушка.7. Корпус. 8. Изоляция. 9. Плазменная структура сильноточного разряда (9'-плазменный жгут-Z пинч, 9''-круговая плазменная перемычка).

3.2 Разработка конструкции КМПУ с целью синтеза ультрадисперсного продукта системы Si-C

Существует множество специфических модификаций КМПУ, адаптированных для решения конкретных прикладных задач, в том числе таких, как метание макротел, получение ультрадисперсных порошков различных материалов систем Ti-N, Ti-C, B-N, B-C, Ti-N-Cu, C-N и др., нанесение покрытий на мишень и т.д.

С целью поиска оптимального решения проблемы получения ультрадисперсного порошка карбида кремния был проведен цикл экспериментов по разработке конструкции КМПУ, приспособленной для решения нетривиальной задачи.

В работе [92] приводятся данные о возможности получения ультрадисперсного продукта системы C-N с помощью КМПУ. Анализ синтезированного таким способом ультрадисперсного материала показал наличие в продукте фаз на основе вольфрама, возникновение которых связано с электроэрозией материала центрального электрода. Плотные примесные фазы в частности карбида вольфрама (W_2C), несмотря на незначительное содержание в продукте (порядка 2-3% от всей массы), затрудняют проведение анализов продукта синтеза, в частности, дифракционными и энергодисперсионными методами [93].

Использование вольфрамового центрального электрода является существенным недостатком разрабатываемой технологии на основании КМПУ. Поэтому первая часть серии экспериментов посвящена созданию такой конструкции КМПУ, которая бы позволяла генерировать углеродную плазменную струю, не загрязненную металлическими примесями, т.е. материалом центрального электрода. Кроме того, необходимо определить оптимальные энергетические параметры генератора импульсного тока с целью синтеза ультрадисперсных фаз системы Si-C.

Проведение опытов 1-6

Первоначально предложенная конструкция центрального электрода представлена на рисунке 3.2.

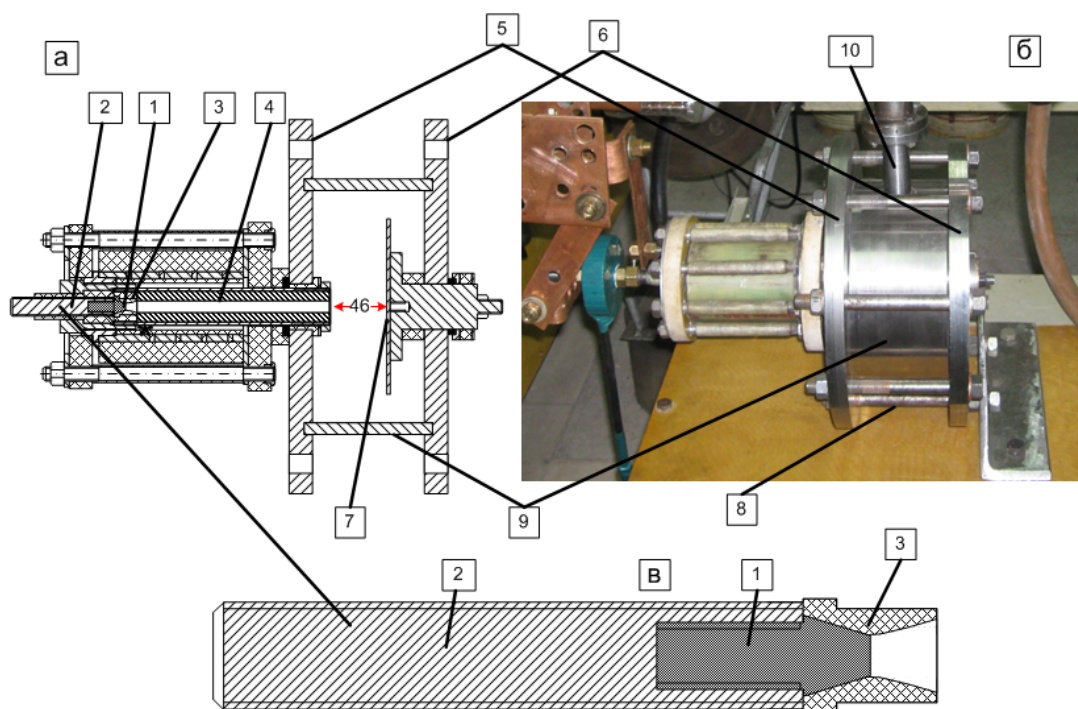


Рисунок 3.2 – Конструкция КМПУ

Графитовый наконечник 1 вкручен на резьбу (для обеспечения надежного контакта с хвостовиком) в латунный хвостовик 2. Изолятор 3 между стволом 4 и наконечником центрального электрода предложено выполнить из корундового цилиндра с внутренним сечением по геометрии сопла Лавалья (рисунок 3.3).

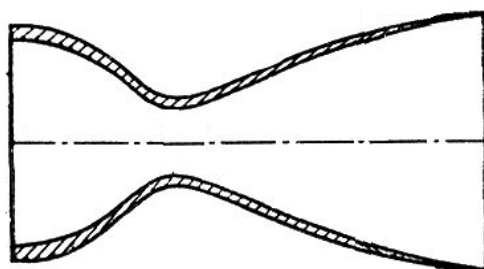


Рисунок 3.3 – Схема сверхзвукового сопла Лавалья

Такая форма изолятора обеспечивает формирование сильноточного разряда типа Z-пинч и ускорение плазменного потока в виде фонтанообразной круговой перемычки в коаксиальной системе. Кроме этого,

применение данной конструкции приводит к созданию большего падения напряжения, что уменьшает ток разряда при неизменной мощности. Применение корунда в качестве материала изолятора обусловлено необходимостью сохранить чистоту плазмы, так как стекловолокно, использованное в предыдущих исследованиях, незначительно загрязняло плазму разряда кремнием.

Ствол ускорителя состоит из трубы-обоймы из нержавеющей стали с запрессованным графитовым цилиндром. Нержавеющая сталь практически не экранирует внешнее магнитное поле (пропускает приблизительно 90% поля, создаваемого индуктором).

В опыте 1 были приняты следующие значения параметров ускорителя:

- длина ускорительного канала $l_{\text{ук}}=165$ мм,
- расстояние «ствол – мишень» $l_{\text{с-м}}=25$ мм,
- диаметр ускорительного канала $d_{\text{ук}}=7$ мм,
- диаметр мишени $d_{\text{мишени}}=94$ мм.

Электропитание ускорителя осуществлялось от емкостного накопителя энергии при зарядном напряжении $U_{\text{зар}}=2,0$ кВ и емкости конденсаторов $C_1=4,8$ мФ. Таким образом, значение подведенной энергии $W=9,6$ кДж в данном опыте значительно ниже, чем в более ранних исследованиях [92], что обусловлено некоторыми опасениями, связанными с термодинамическими параметрами чисто углеродной плазмы. Этот факт был показан в работе [94], где температура в камере рельсотрона, в которой создаются экстремальные условия, как и в камере КМПУ, достигает порядка 20000-25000 К.

Судя по снятым осциллограммам, а также расчетным кривым мощности плазменного выстрела и выделившейся в процессе эксперимента энергией, в процессе проведения эксперимента были достигнуты следующие амплитудные параметры эксперимента в рабочем цикле разряда: $U_{\text{max}}=1,2$ кВ, $I_{\text{max}}=36$ кА, $P_{\text{max}}=40$ МВА, $W_{\text{max}}=7$ кДж.

Итогом проведения опыта 1 стало получение черного порошка, осевшего на медной подложке и стенках камеры, с массой $m_{п}=0,2$ г с включениями крупных (до 1 мм) кусков графита.

При дальнейшей разборке системы выяснилось, что часть графитовой вставки на центральном электроде длиной около 5 мм отколота, на входе в графитовый ствол образовалась трещина. При этом применяемая корундовая изоляция выдержала прикладываемую динамическую нагрузку. Состояние электрода и корундового изолятора после проведения серии опытов показано на рисунке 3.4. По рисунку 3.4,б видно, что происходило горение разряда в полостях неплотно прилегающих поверхностей вставки и изолятора, что обусловило эрозию материала центрального электрода. Общий вид разобранной конструкции узла центрального электрода изображен на рисунке 3.5.

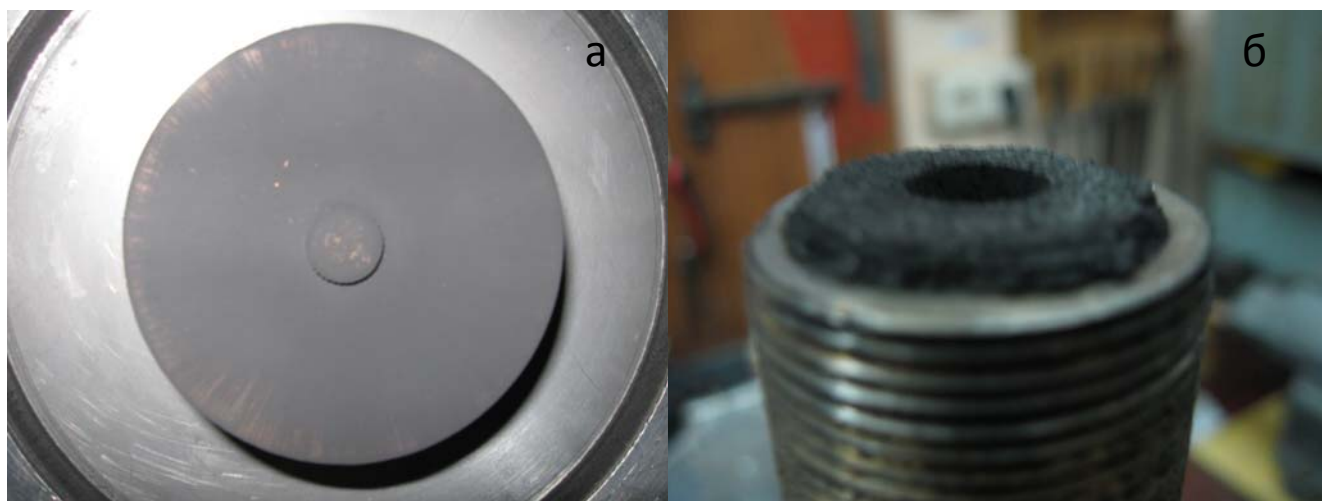


Рисунок 3.4 – Изолятор (а) и электрод (б)



Рисунок 3.5 – Общий вид конструкции узла центрального электрода после его работы и разборки

Также опыт показал, что диаметр медной подложки был выбран правильно. Фронт головной ударной волны плазменного уплотнения оказался немного больше в диаметре, но задняя крышка камеры за мишенью оказалась загрязнена незначительно (рисунок 3.6, а). Однако под влиянием высокого давления в зоне формирования плазменной структуры в камеру была вытолкнута графитовая вставка (рисунок 3.6, б).



а) Задняя крышка камеры с мишенью;

б) Электрод с выступившим графитовым стволом

Рисунок 3.6 – Состояние элементов установки после проведения выстрела

Далее с целью накопления материала, достаточного для анализа, и отработки используемой конструкции были проведены еще четыре опыта. Результаты этих испытаний в целом оказались подобными предыдущему опыту как в качественном, так и в количественном соотношении, что наглядно продемонстрировано в таблице 3.1.

В опытах 1-5 электроэрозионная выработка графитового наконечника центрального электрода достигла 0,8 мм. Таким образом, по результатам серии опытов графитовый наконечник оказался способным выдерживать токи до 40 кА при мощности до 40 МВА и выделившейся энергии до 8 кДж. Из этого можно сделать вывод о возможности дальнейшего повышения энергетических параметров системы, что является целесообразным для получения более высоких рТ-параметров.

Таблица 3.1. Основные параметры серии опытов 1-5

опыт	атмосфера	U _з , кВ	C, мкФ	W _з , кДж	U, кВ	I, кА	P, МВт	W, кДж	W/V, кДж/см ³	m _п /m _{сажи} г/г
1	Азот/1,0 атм	2	4,8	9,6	1,22	37,5	40	7,5	1,181	0,16/0,3
2	Азот/1,0 атм	2	4,8	9,6	1,1	36,8	36,3	6,97	1,097	0,18/0,3
3	Азот/1,0 атм	2	4,8	9,6	1,26	36,8	37,7	7,24	1,14	0,15/0,3
4	Азот/1,0 атм	2	4,8	9,6	1,24	36,8	35,77	7,26	1,143	0,17/0,3
5	Азот/1,0 атм	2	4,8	9,6	1,22	37,5	40	7,5	1,181	0,18/0,3

Анализ продукта синтеза XRD и TEM методами

Синтезированный материал анализировался методом рентгеновской дифрактометрии (XRD). Анализ проводился на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD6000 (CuK_α-излучение). На рисунке 3.7 приведена дифрактограмма ультрадисперсного продукта, полученного в опыте 1.

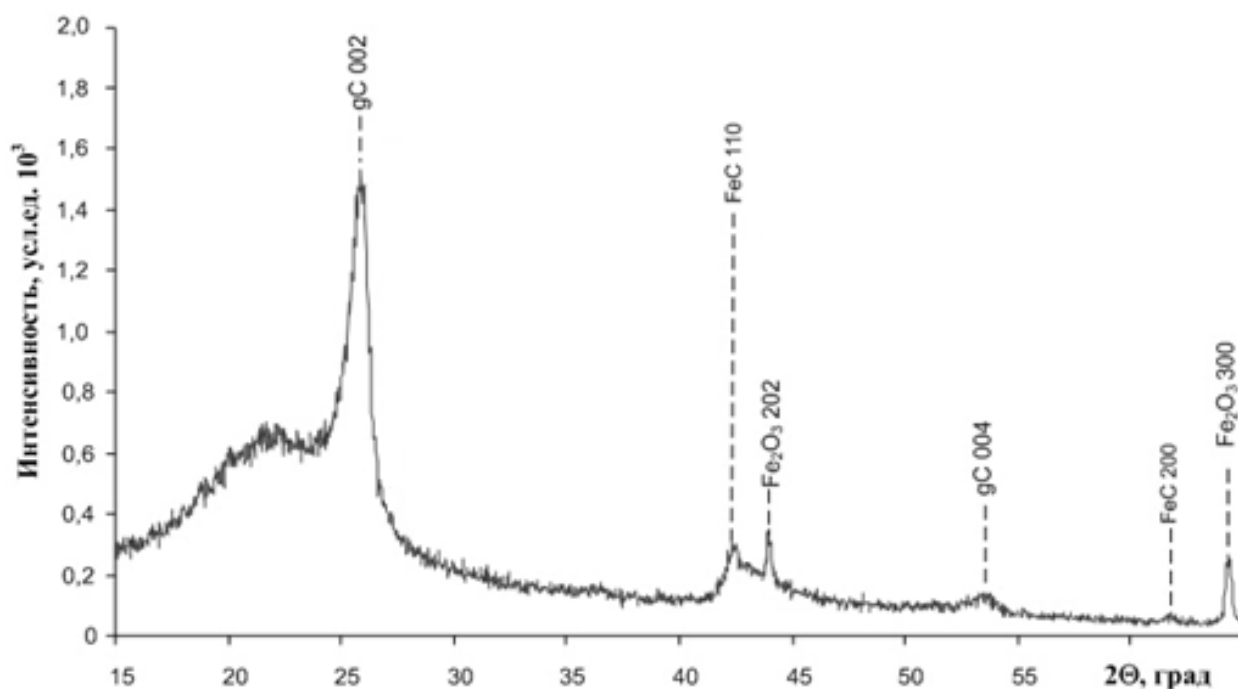


Рисунок 3.7 – Рентгеновская дифрактограмма продукта синтеза

Картина дифракции анализировалась при помощи программного пакета PowderCell 2.4 и базы структурных данных PDF4+. Полученные данные показали наличие в продукте незначительное количество (2-3 % масс) фаз на

основе железа - Fe_3O_3 (пространственная группа $I 4/m 2/m 2/m \{139\}$) и FeC (пространственная группа $R-3 2/c \{167\}$).

Причина наличия фаз на основе железа (Fe_2O_3 и FeC) выяснилась при разборке конструкции ускорителя. Оказалось, что между стальным хвостовиком центрального электрода и стволом в полостях неплотно прилегающих поверхностей корундового изолятора и графитового электрода происходило горение заряда. Это и обусловило электроэрозию металла.

Также картина дифракции была получена для последнего в данной серии опыта 5 (рисунок 3.8).

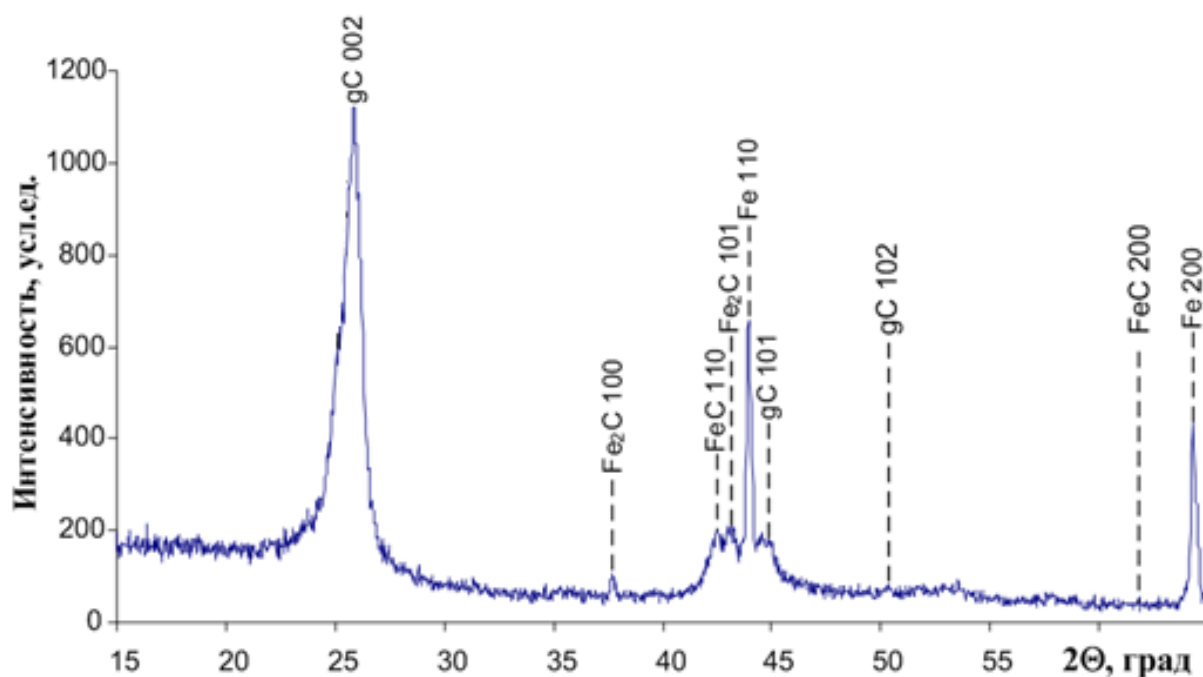


Рисунок 3.8 – Рентгеновская дифрактограмма продукта синтеза

Особенностью, выявленной при анализе данного опыта, является увеличение содержания фаз на основе железа по сравнению с предыдущими опытами. Этот факт связан с тем, что в течение всей серии происходило постепенное разрушение графитовой вставки центрального электрода. Следовательно, возможность прохождения разряда между изолятором и электродом и количество железа, вынесенного со стального хвостовика центрального электрода в результате электроэрозии, возрастала. Также стоит отметить, что величина ОКР фазы $\text{Fe } I 4/m -3 2/m \{229\}$ равна 408,62 нм, что

указывает на характер электроэрозионного износа, в ходе которого образовывались кристаллиты крупных размеров.

Таким образом, по результатам опытов 1-5 основная задача – получение продукта синтеза без металлических примесей – не решена. В соответствии с достигнутыми результатами был определен комплекс проблем, которые необходимо было решить при проведении последующих опытов:

1) Ввиду доминирования углеродных фаз (кристаллических и аморфных) необходимо повышать энергетические параметры синтеза.

2) Чтобы не допустить присутствия в продукте синтеза металлических фаз, необходимо обеспечить более точную подгонку корундового изолятора и графитового наконечника центрального электрода.

Проведение серии опытов 6,7

Дальнейшие исследования проводились в соответствии с обозначенными при исследовании предыдущих опытов задачами. Серия опытов 6,7 должна была показать возможность повышения энергетических параметров синтеза.

С этой целью следовало повышать зарядное напряжение емкостного накопителя. При этом конструкция не претерпела значимых изменений.

В опыте 6 были приняты следующие значения параметров ускорителя:

- длина ускорительного канала $l_{ук}=165$ мм,
- расстояние «ствол – мишень» $l_{с-м}=46$ мм,
- диаметр ускорительного канала $d_{ук}=7$ мм.

Электропитание ускорителя осуществлялось от емкостного накопителя энергии, зарядное напряжение которого возросло до $U_{зар}=3,0$ кВ при емкости конденсаторов $C_1=4,8$ мФ. Таким образом, значение подведенной энергии стало равным $W=21,6$ кДж, что более чем в два раза больше уровня энергии в серии опытов 1-5.

По снятым в процессе проведения экспериментов осциллограммам удалось найти амплитудные значения тока и напряжения, а также рассчитать

наибольшие мощность плазменного выстрела и выделившуюся в процессе эксперимента энергию: $U_{\max}=1,2$ кВ, $I_{\max}=75$ кА, $P_{\max}=90$ МВА, $W_{\max}=16$ кДж.

Итогом проведения опыта стало получение черного порошка, осевшего на медной подложке и стенках камеры, с массой $m_{\text{п}}=0,215$ г.

Разборка системы была проведена спустя 1 час после выстрела. При вскрытии камеры из нее с небольшой скоростью вылетали черные нитевидные хлопья – агломераты частиц продукта синтеза. Скопления этих же хлопьев образовались и на мишени.

Общая оценка состояния конструкции КМПУ показала, что видимые изменения на графитовой вставке, изоляторе и электродах отсутствуют и система способна выдерживать требуемые энергетические параметры (порядка нескольких десятков кДж).

С целью подтверждения устойчивости конструкции при данных уровнях энергии и возможности повышения плотности энергии в канале был проведен опыт № 7, в котором расстояние «ствол – мишень» снизилось до $l_{\text{с-м}}=23$ мм. При этом остальные параметры ускорителя остались неизменными. В целом результаты опытов 6 и 7 оказались аналогичными, что наглядно продемонстрировано в таблице 3.2.

Таблица 3.2. Основные параметры серии опытов 6,7

опыт	атмосфера	U_3 , кВ	C , мкФ	W_3 , кДж	U , кВ	I , кА	P , МВт	W , кДж	W/V , кДж/см ³	$m_{\text{п}}/m_{\text{сажи}}$ г/г
1	Азот/1,0 атм	3	4,8	21,6	1,3	75	95	16	2,52	0,215/0,3
2	Азот/1,0 атм	3	4,8	21,6	1	70	112	18	2,83	0,185/0,3

Таким образом, по результатам серии опытов 6-7 графитовый наконечник оказался способным выдерживать электрические импульсы до 100 МВА при длительности до 400 мкс. Из этого можно сделать вывод о возможности дальнейшего повышения энергетических параметров системы, что является целесообразным для получения более высоких рТ-параметров.

Синтезированный в ходе опыта №6 материал анализировался методом рентгеновской дифрактометрии (XRD). Анализ проводился на рентгеновском

дифрактометре Shimadzu XRD6000 (CuK_α -излучение). На рисунке 3.9 приведена дифрактограмма ультрадисперсного продукта.

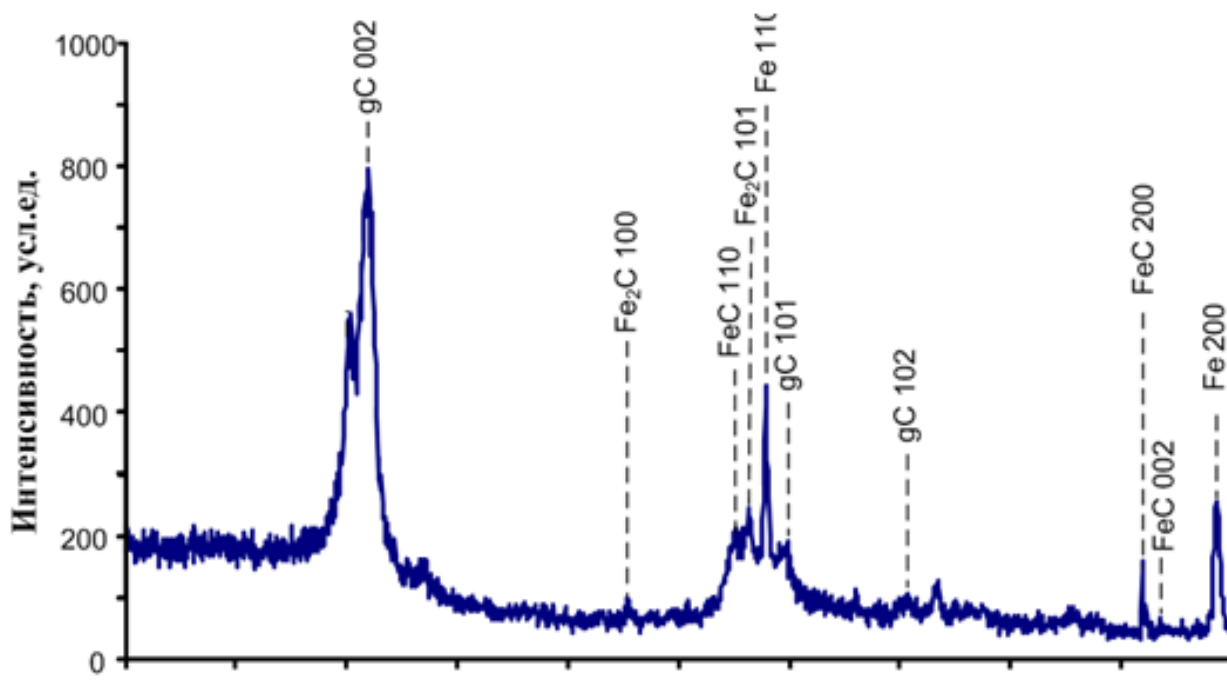


Рисунок 3.9 – Рентгеновская дифрактограмма продукта синтеза

Картина дифракции анализировалась при помощи программного пакета PowderCell 2.4 и базы структурных данных PDF4+. По результатам полнопрофильного в продукте содержится незначительное количество (5% масс) фазы железа Fe (пространственная группа $I 4/m -3 2/m \{229\}$) и фаз на основе железа - FeC (пространственная группа $I 4/m 2/m 2/m \{139\}$) и Fe_2C (пространственная группа $P6 3/m 2/m 2/c \{194\}$).

Аналогично предыдущим опытам наибольшую массовую долю в продукте имеет графит, что связано с электроэрозией данного вещества с поверхности наконечника центрального электрода и с внутренней поверхности электрода-ствола, их частичным разрушением в ходе рабочего цикла системы. При этом содержание gC заметно уменьшилось, что объясняется меньшим разрушением графитовой вставки, имевшим место при проведении опытов 1-6.

Наличие фаз железа объясняется тем, что так не удалось решить проблему неплотного прилегания поверхностей изолятора и графитового электрода, обозначенную при проведении предыдущих опытов. С

повышением рТ-параметров стало возможным получение высшего и низшего карбидов железа Fe_2C и FeC соответственно. Наличие фазы чистого железа показывает, что некоторая часть эродированного железа не прореагировала. Это существенным образом отразилось на форме рентгенограммы в виде острых пиков, характерных для фаз чистых металлов. Наличие нескольких металлических фаз является негативным явлением, препятствующим получению наиболее корректных результатов анализа.

Кроме того, анализ методом рентгеновской дифрактометрии был проведен и для опыта №7 (рисунок 3.10).

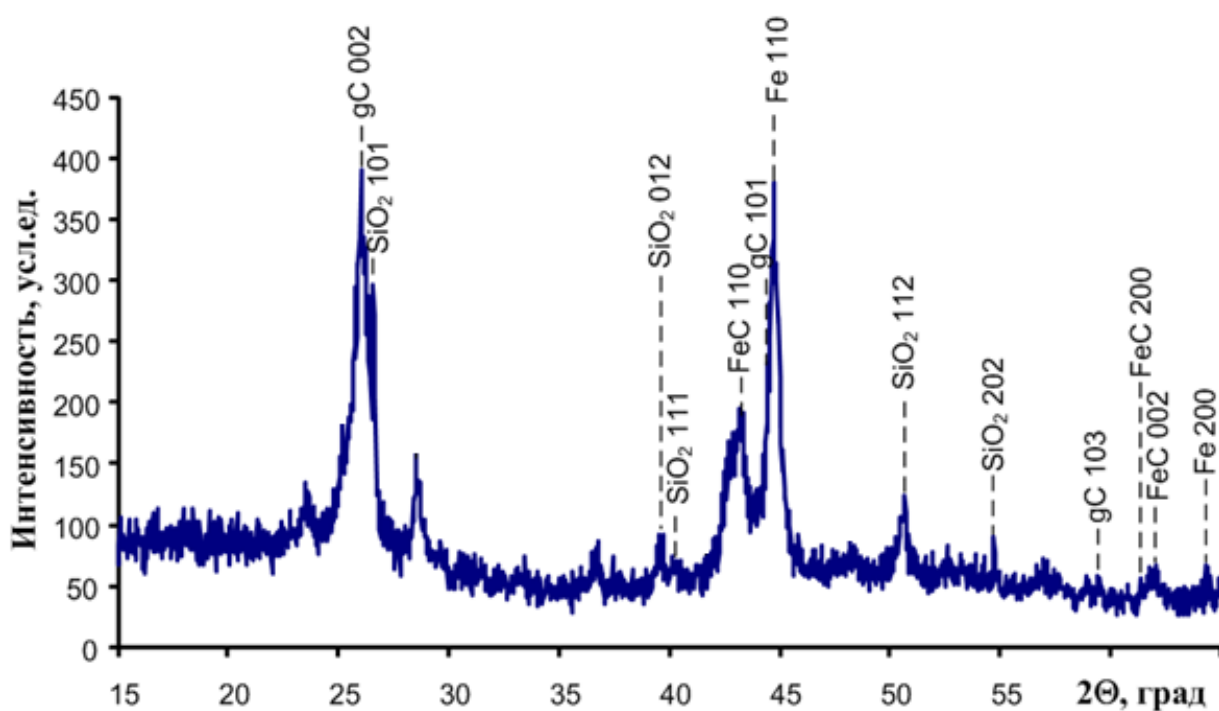


Рисунок 3.10 – Рентгеновская дифрактограмма продукта синтеза

Анализ выявил содержание в продукте фазы SiO_2 P 3 1 2 1 {152}, что связано с износом изоляции центрального электрода, выполненного из стекловолокна с эпоксидным компаундом. В остальном результаты аналогичны опыту 6.

Проведение опыта 8

В опыте 8 предлагается решить задачу получения продукта, не загрязненного фазами на основе металлов. С этой целью была предложена

принципиально новая конструкция центрального электрода ускорителя, изображенная на рисунке 3.11.

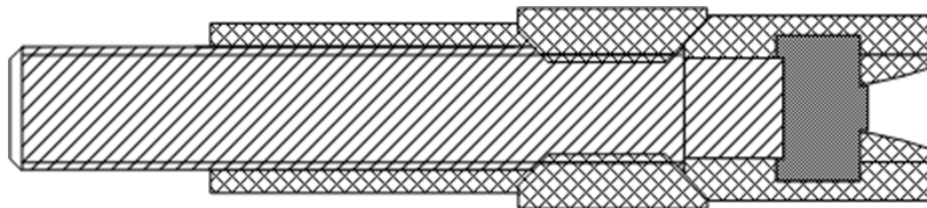


Рисунок 3.11 – Конструкция центрального электрода КМПУ

Изменения, отличающие данную конструкцию от предыдущих прототипов, проявляются в следующем. Во-первых, использовался латунный хвостовик центрального электрода вместо стального. В этом случае при электроэрозии с поверхности центрального электрода будет происходить износ немагнитной меди вместо железа, что дает возможность беспрепятственно применять при исследовании продукта синтеза различные методики, включая сканирующую электронную микроскопию. Во-вторых, полностью изменен вид графитовой вставки. Ее прошлая конструкция, основанная на резьбовом соединении с хвостовиком, оказалась ненадежной, что давало возможность разряду производить износ железа с поверхности хвостовика. Предложенная вставка представляет собой графитовую таблетку, которая плотно закреплена в изоляционный цилиндр. Таблетка является основной частью съемного наконечника центрального электрода, состоящего также из стеклопластикового цилиндра, объединяющего непосредственно таблетку и корундовый изолятор. При этом разборный узел позволяет контролировать целостность графитовой вставки. Так путь прохождения разряда вдоль поверхности хвостовика оказался полностью перекрыт. В-третьих, в качестве изолятора использована одна из частей распиленного поперек надвое корундового сопла Лавалья, применявшегося в предыдущих опытах. Точка сопряжения корундового изолятора и графитовой вставки находится теперь в месте минимального сечения сопла, что позволило отказаться от сложной формы графитовой вставки и тем самым упростить конструкцию. Как следствие, образовавшийся плазменный поток уширяется,

выйдя из КФПС. Все эти преобразования полностью исключают вероятность попадания металлических фаз в продукт синтеза.

С целью отработки предложенной конструкции центрального электрода уровень подводимой к ускорителю энергии, а также другие параметры КМПУ, остались аналогичным опыту 7.

В процессе проведения опытов удалось найти амплитудные значения тока и напряжения и наибольшие мощность плазменного выстрела и выделившуюся в процессе эксперимента энергию: $U_{\max}=1,2$ кВ, $I_{\max}=110$ кА, $P_{\max}=90$ МВА, $W_{\max}=20$ кДж.

В результате проведения опыта был получен черный порошок. Стоит отметить, что в продукте нет крупных кусков графита, образование которых происходило в прошлых опытах из-за частичного разрушения графитовой вставки. Кроме того, на графитовой таблетке, выдержавшей электрический импульс, была обнаружена воронка, свидетельствующая о равномерном износе графитовой вставки.

При дальнейшем осмотре разобранный конструкции выяснилось, что разряд загорался с торца электрода на обойму из нержавеющей стали вдоль торца ствола. Это вызвало то, что разболтался центральный электрод и, как следствие, повредился прикрепленный к нему трансформатор Роговского. На приведенной осциллограмме (рисунок 3.12) видно, что не происходило постепенного перехода углеродной перемычки между стволом и центральным электродом в плазменное состояние, а сразу начинался разряд, сопровождающийся стремительным ростом тока, что, как видимо, обусловлено возможностью создания глухой закоротки (сажа) между центральным электродом и стволом при такой конструкции изолятора. К тому же обнаружено разрушение корундового изолятора, произошедшее, вероятно, ввиду нескольких последовательных динамических нагрузок в серии из 7 опытов.

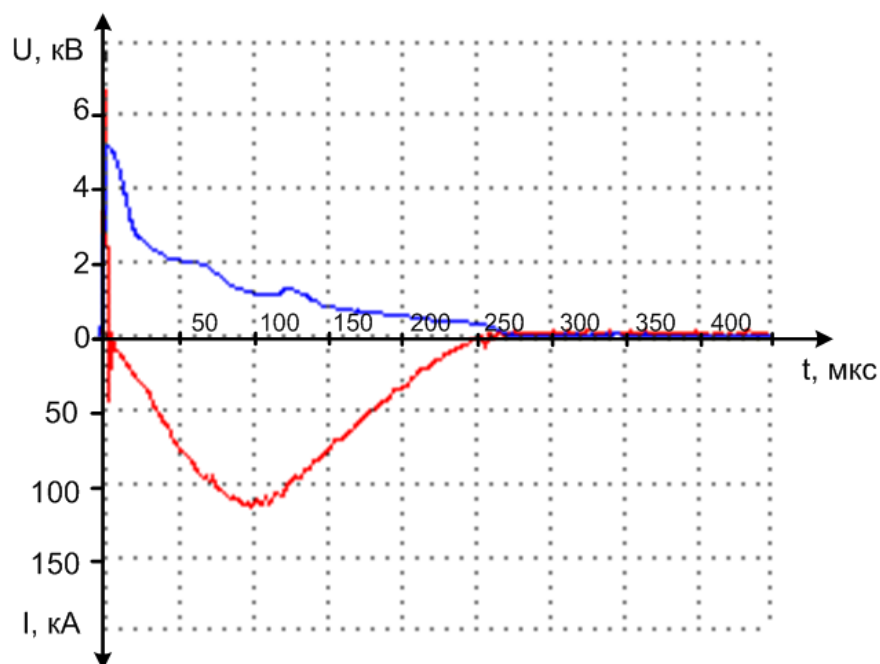


Рисунок 3.12 – Осциллограммы тока и напряжения

Таким образом, опыт №8 показал, что требуется доработка конструкции центрального электрода ускорителя.

Проведение опытов 9, 10

Конструкция центрального электрода в опытах 9, 10, представленная на рисунке 3.13, была изменена в соответствии с замечаниями, указанными при проведении прошлых опытов.

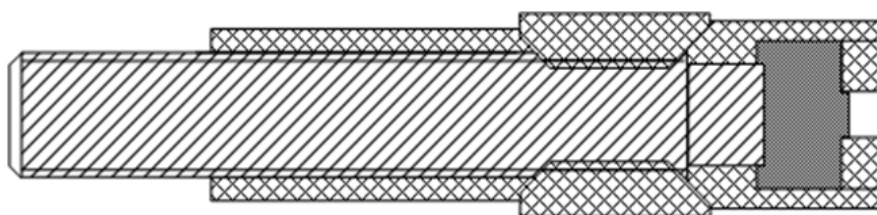


Рисунок 3.13 – Конструкция центрального электрода КМПУ

Принципиальное отличие предложенного варианта от предшествующих заключается в том, что вместо корундового изолятора (полного или разделенного надвое) предложено использовать изоляционную шайбу, клеенную в наконечник на эпоксидный компаундный клей. В свою очередь наконечник центрального электрода также на эпоксидный компаунд клеен в ствол ускорителя, что позволило прочно и герметично локализовать канал формирования плазменной структуры от металлических деталей

КМПУ, в частности, от обоймы ствола, хвостовика центрального электрода и корпуса. Цель данного введения - предотвратить возникновение разряда вдоль ствола. При этом остальные части конструкции КМПУ оставлены без изменений.

Значения параметров ускорителя также аналогичны опыту №8.

Результатом проведения опытов является получение черного порошка. При обследовании конструкции ускорителя после выстрела выяснилось, что клеенная вставка практически не имеет выработки и повреждений. После опыта №9 с целью отработки используемой конструкции был проведен опыт №10 при одинаковых параметрах КМПУ. Результаты оказались аналогичны предыдущему опыту.

Обобщенные результаты опытов 9 и 10 выделены в таблице 3.3.

Таблица 3.3. Основные параметры серии опытов 9,10

опыт	атмосфера	U_3 , кВ	C , мкФ	W_3 , кДж	U , кВ	I , кА	P , МВт	W , кДж	W/V , кДж/см ³	$m_p/m_{сажи}$ г/г
1	Азот/1,0 атм	3	4,8	21,6	1,3	100	110	14	2,2	0,2/0,3
2	Азот/1,0 атм	3	4,8	21,6	0,9	125	130	21	3,31	0,12/0,3

Таким образом, по результатам серии опытов 9, 10 выяснилось, что предлагаемая конструкция центрального изолятора, а именно изоляционная шайба, удовлетворяют предъявляемым требованиям, т.е. проникновение разряда на ствол стало невозможным, что подтвердилось при внешнем осмотре КМПУ.

Синтезированный в ходе опыта №9 материал анализировался методом рентгеновской дифрактометрии (XRD). Анализ проводился на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD6000 (CuK $_{\alpha}$ -излучение). На рисунке 3.14 приведена дифрактограмма ультрадисперсного продукта.

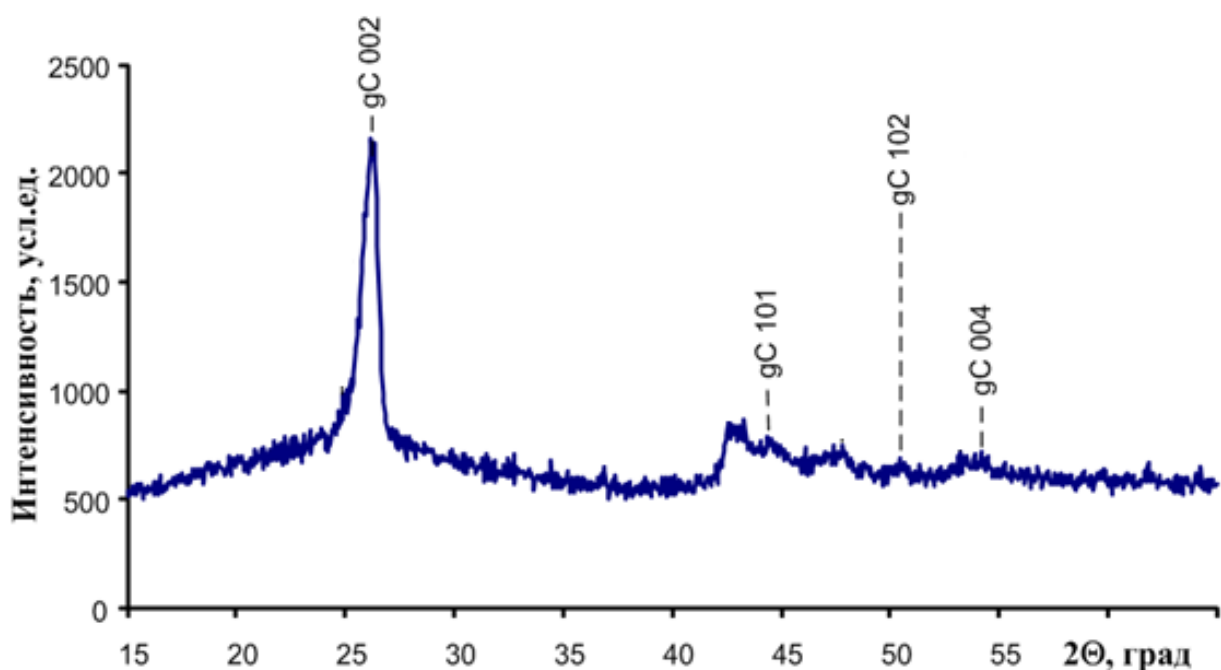


Рисунок 3.14 – Рентгеновская дифрактограмма продукта синтеза

Судя по результатам полнопрофильного структурно-фазового анализа в полученном продукте отсутствуют металлсодержащие фазы. Это связано с тем, что удалось предотвратить выход разряда за пределы зоны КФПС и ускорительного канала на этапе формирования струи углеродной плазмы и, как следствие, электроэрозионный износ металлических деталей КМПУ, наблюдавшийся в прошлых опытах.

Наибольшую массовую долю в продукте имеет графит, что связано с электроэрозией данного вещества с поверхности наконечника центрального электрода и с внутренней поверхности электрода-ствола. При этом происходил равномерный износ материала в виде ультрадисперсных частиц, а не крупных кусков.

Кроме того анализ методом рентгеновской дифрактометрии был проведен и для опыта №10 (рисунок 3.15).

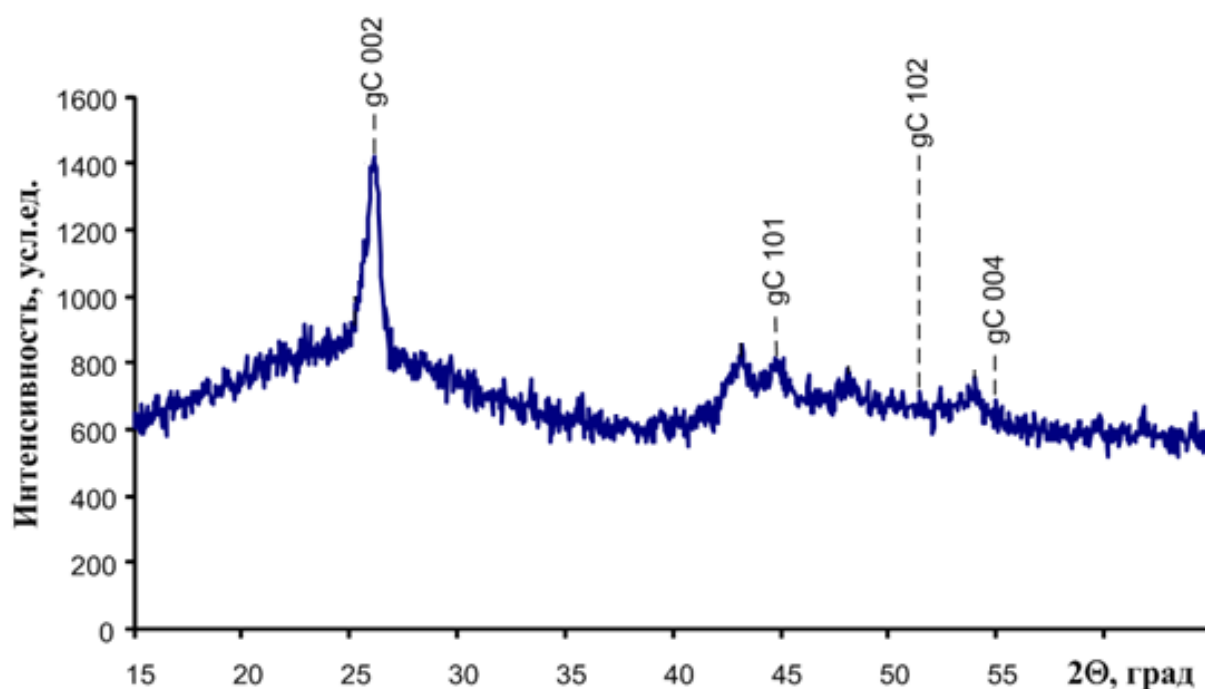


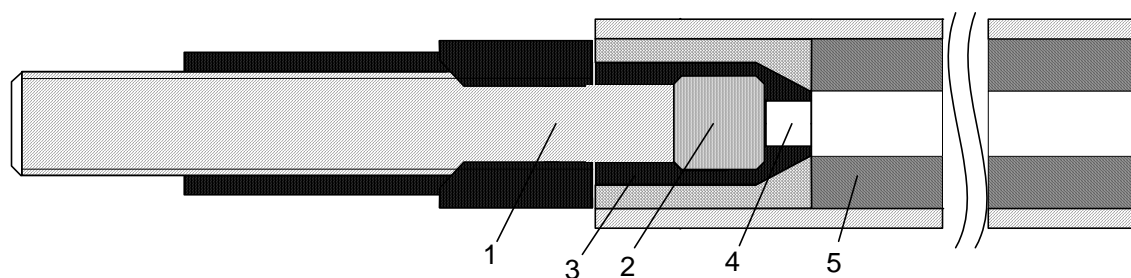
Рисунок 3.15 – Рентгеновская дифрактограмма продукта синтеза

Из приведенного спектра видно, что результаты анализа опыта №10 подобны опыту №9. По результатам анализа продукта синтеза опытов №9 и №10 можно утверждать, что решена задача, заключающаяся в получении чистого порошка, свободного от примесей в виде фаз, содержащих металлы.

Таким образом, в серии, состоящей из 10 опытов, удалось оптимизировать конструкцию так, чтобы эродирование металлических фаз при проведении опытов практически не происходило. Кроме того, определены оптимальные параметры, при которых обеспечивается корректная работа ускорителя, не сопровождающаяся возникновением повреждений конструкции, а также необходимые для синтеза карбида кремния параметры – порядка нескольких десятков кДж.

4. ПРОВЕДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПО СИНТЕЗУ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ПРОДУКТА СИСТЕМЫ SI-C

С целью синтеза ультрадисперсного продукта системы Si-C была разработана оригинальная конструкция центрального электрода магнитоплазменного ускорителя, приведенная на рис. Она была изготовлена с учетом результатов подготовительных опытов, приведенных в главе 3. Было учтен тот факт, что наглухо вклеенная графитовая вставка предотвращает электроэрозию металлических частиц хвостовика в камеру-реактор КМПУ, а следовательно, и в синтезируемый продукт. Материалом изоляции в данной конструкции является тефлон. Общий вид разработанного узла центрального электрода и всей конструкции приведен на рисунках 4.1 и 4.2.



1 – центральный металлический (латунный) электрод-хвостовик; 2 – графитовая вставка центрального электрода; 3 – стеклопластиковый изолятор; 4 – канал формирования плазменной структуры; 5 – электрод-ствол

Рисунок 4.1 – Конструкция узла центрального электрода

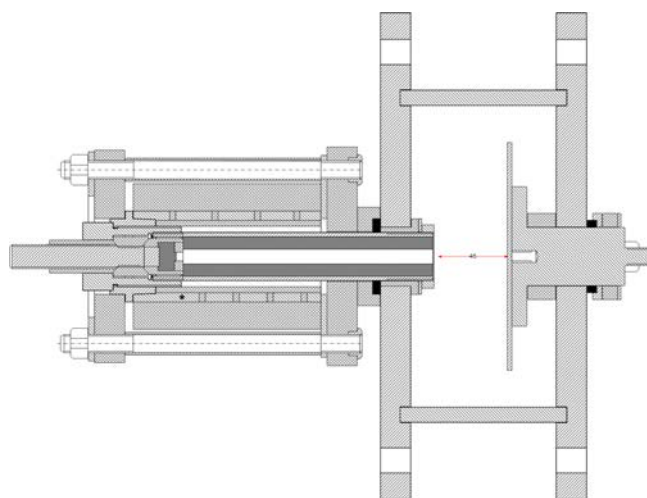


Рисунок 4.2 – Общая конструкция КМПУ

Спроектированная конструкция магниоплазменного ускорителя имеет следующие конструктивные особенности:

- длина ускорительного канала $l_{\text{ук}}=169$ мм,
- расстояние «ствол – мишень» $l_{\text{с-м}}=24$ мм,
- диаметр ускорительного канала $d_{\text{ук}}=9,5$ мм,
- диаметр мишени $d_{\text{мишени}}=94$ мм,
- камера-реактор из нержавеющей стали длиной 90 мм.

С использованием разработанной конструкции узла центрального электрода было проведено два одинаковых по параметрам эксперимента, отличающиеся только соотношением прекурсоров.

В качестве прекурсоров использовались нанодисперсный углерод (сажа) и микронный порошок кристаллического кремния, смесь которых массой $\sim 1,0$ г помещалась в канал (область) формирования плазменной структуры (КФПС) в начале ускорительного канала и одновременно выполняла функцию инициирования дугового разряда. В экспериментах изменялось весовое соотношение компонентов Si:C (2,5:1 и 3,0:1).

После завершения сборки основных частей установки, закладки в КФПС исходного материала и присоединения ускорителя к камере-реактору происходило вакуумирование этой камеры и дальнейшее ее заполнение инертным газом – аргоном при давлении 1 атмосфера.

Окончательный вид собранной конструкции ускорителя с подключенной к нему системой вакуумирования показан на рисунке 4.3. На фотографии запечатлен момент подачи в камеру-реактор аргоновой атмосферы.



1 – индуктор ускорителя, 2 – хвостовик центрального электрода, 3 – камера-реактор, 4 – секция сборного коллектора, 5 – разрядный контур, 6 – система вакуумирования, 7 – баллон со сжатым аргоном

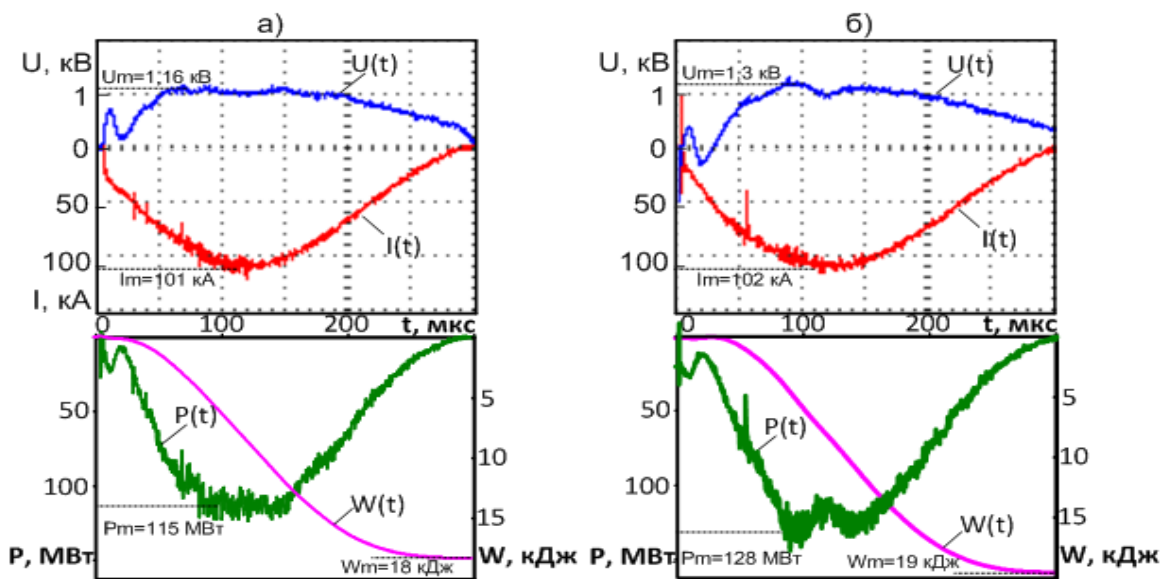
Рисунок 4.3 – Общий вид собранной экспериментальной установки

При проведении экспериментов с электропитанием магнитоплазменного ускорителя от генератора импульсного тока обеспечивались следующие энергетические параметры: зарядное напряжение $U_{зар}=3$ кВ, емкость конденсаторных батарей $C_{зар}=6$ мФ. При этом заряжались секции накопителя под номерами 7,8,15,16,24. Таким образом значение запасенной энергии равно $W_c=CU^2/2=6\cdot3^2/2=27$ кДж.

Регистрация электрических параметров, достигнутых в ходе проведения опытов по синтезу ультрадисперсных порошков системы Si-C, производилось с помощью осциллографов Tektronix 2012. Полученные значения токов и напряжения на плазменной перемычке в зависимости от времени с момента подключения разности потенциалов к шинам

магнитоплазменного ускорителя приведены на осциллограммах (рис. а и б для опытов 1 и 2 соответственно). При этом градуирование соответствующих осей тока и напряжения производилось с учетом коэффициентов передачи трансформатора Роговского и делителя напряжений. Кроме того, были построены расчетные кривые мощности плазменного выстрела путем перемножения мгновенных значений тока и напряжения в определенный момент времени, а также энергии, выделившейся в процессе истекания плазменной струи, посредством интегрирования кривой расчетной мощности

$w(t) = \int_0^t p(t)dt = \lim_{i \rightarrow \infty} \sum_0^i p_i \Delta t_i$ (рисунок 4.4). Чтобы получить значение выделившейся энергии в каждый момента времени необходимо производить последовательное суммирование значений энергии. При условии равной величины шага $W_{\text{выд}}(t_i) = w_1 + w_2 + \dots + w_{i-1} = p_1 \Delta t_1 + p_2 \Delta t_2 + \dots + p_{i-1} \Delta t_{i-1} = \Delta t \sum_i p_i$.



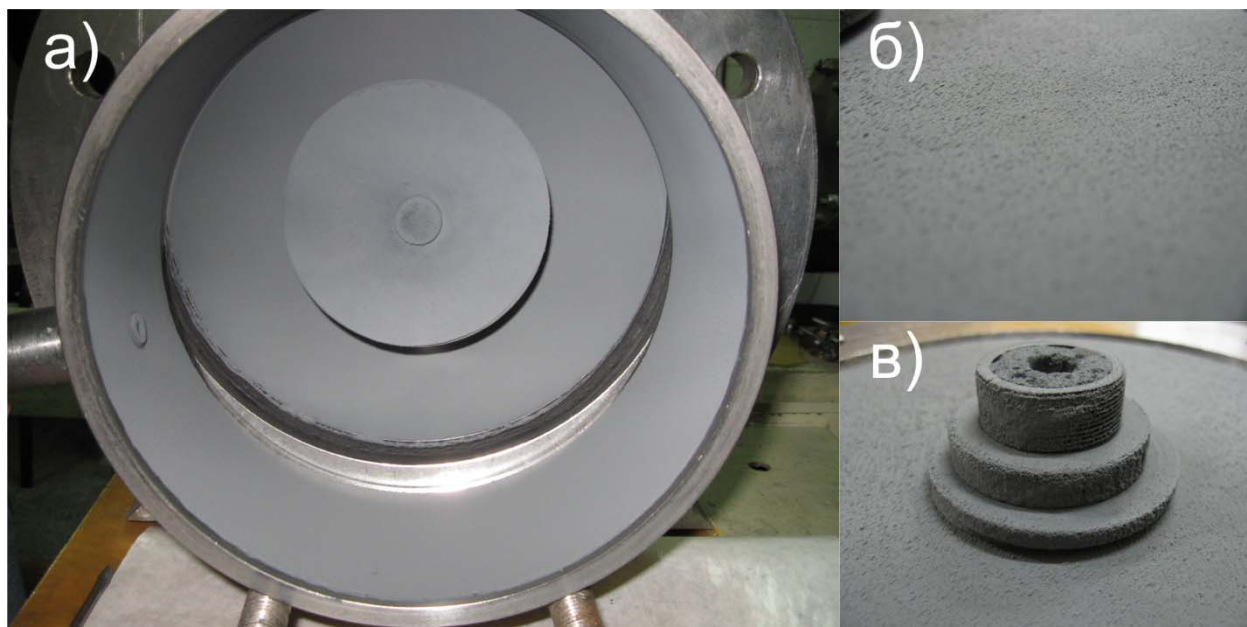
а) осциллограмма опыта №1;

б) осциллограмма опыта №2

Рисунок 4.4 – Осциллограммы тока и напряжения, расчетные кривые мощности и энергии

Главным результатом проделанных экспериментов является синтез ультрадисперсного порошка серого цвета, который был собран со стенок камеры-реактора ускорителя. Состояние поверхности камеры после

проведения плазменного выстрела и осаждения порошка приведена на рисунке 4.5. При внешнем осмотре конструкции ускорителя не было обнаружено каких-либо повреждений и разрушений, что свидетельствует о том, что установка нормально работает при выбранных энергетических параметрах серии опытов.



- а) вид камеры-реактора;
- б) состояние поверхности камеры;
- в) состояние электрода-ствола

Рисунок 4.5 – Состояние установки после проведения опыта

Масса собранного порошка составляет 0,5 г и 0,49 г в первом и втором опытах соответственно. Синтезированный продукт был собран в полиэтиленовые пакетики для предотвращения его загрязнения и окисления. Затем продукт был исследован различными современными методиками, в том числе рентгеновской дифрактометрии и просвечивающей электронной микроскопии.

5. ИССЛЕДОВАНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ПРОДУКТА ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА, ВОЗМОЖНОСТЬ ПОЛУЧЕНИЯ КАРБИДА КРЕМНИЯ

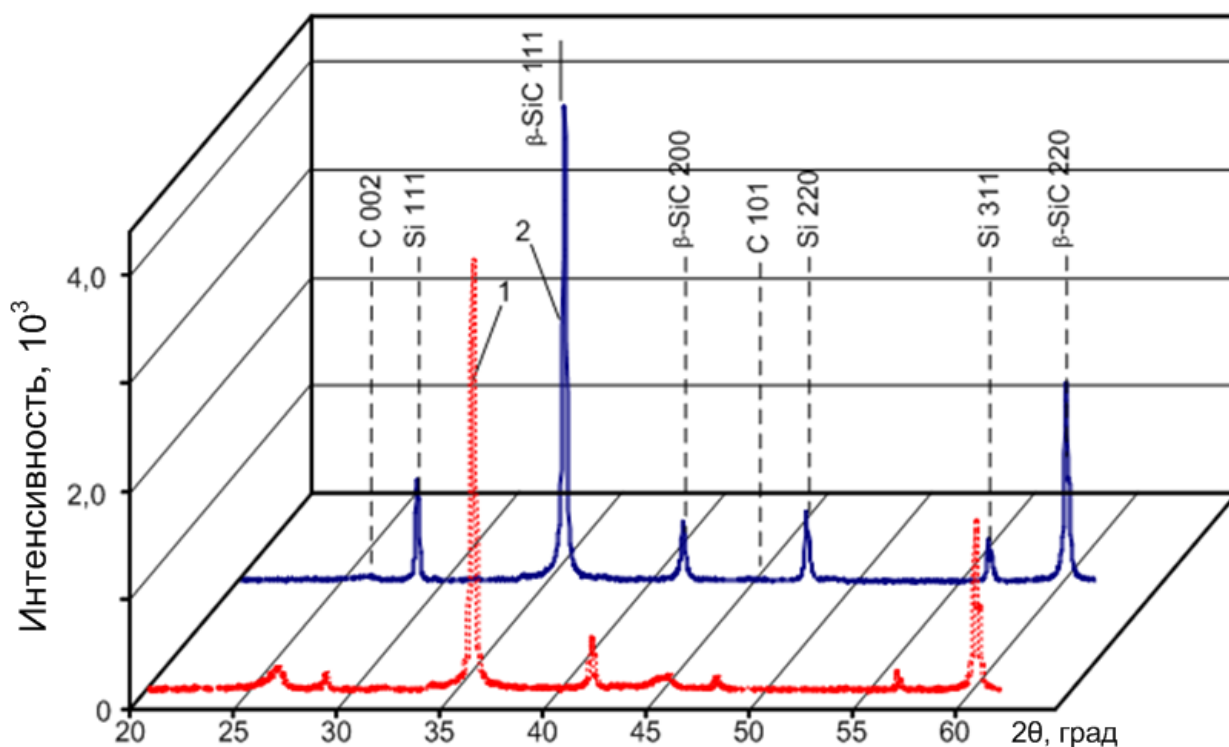
Исследование синтезированных в процессе экспериментов порошков современными аналитическими методиками был произведен с целью получения структурных и фазовых характеристик ультрадисперсного продукта, выявление морфологических особенностей кристаллов, доказательства принципиальной возможности прямого динамического синтеза нанодисперсного карбида кремния в гиперскоростной струе углеродо-кремниевой электроразрядной плазмы.

5.1 Исследование продукта синтеза методом рентгеновской дифрактометрии

Анализ продуктов синтеза методом XRD (X-ray diffraction – рентгеновская дифрактометрия) производился на дифрактометре Shimadzu XRD 7000 (Cu- α излучение). Полученные данным методом дифрактограммы были исследованы с помощью программного пакета PowderCell 2.4 вкупе с базой структурных данных PDF 4+.

Данный метод изучения характеризуется возможностью получения фазового состава продукта, включая процентное содержание каждой из фаз, структурных показателей кристаллов (экспериментальные параметры кристаллической решетки, размеры областей когерентного рассеяния – ОКР, значения микронапряжений). Кроме того, метод XRD позволяет проанализировать продукт в целом, а не локальную его часть.

Дифрактограммы порошков, синтезированных в опытах 1 и 2 при разных соотношениях масс прекурсоров Si:C приведены на рисунке 5.1. Характер дифрактограмм с одинаковым набором когерентных рефлексов свидетельствует об одинаковом гетерофазном составе порошков и практически полное отсутствие рентгеноаморфной фракции.



1–Si:C– 2,5:1 ; 2–Si:C–3:1

Рисунок 5.1 – Рентгеновские дифрактограммы порошков, полученных при разных соотношениях масс прекурсоров Si:C

Структурно-фазовый анализ проведен с помощью программного пакета PowderCell 2.4 с использованием базы структурных данных PDF4+. Расчеты выполнены при загрузке структурных моделей кристаллических фаз, образование которых в рассматриваемой системе представляется наиболее вероятным. Установлено, что продукт синтеза состоит из фазы карбида кремния с ГЦК структурой β -SiC (пространственная группа SG: F-43m {216}), кубического кремния Si(cub) (SG: F 43/d-32/m {227}), а также сочетания как минимум двух углеродных фаз: графита gC (SG: P6-3mc {186}) и луковичной структуры C (Onions) (SG: P6-3mc {186}). Основные данные полнопрофильного рентгеноструктурного анализа сведены в таблице 5.1.

Как видно из таблицы, в продукте присутствует фаза кубического карбида кремния β -SiC, что вполне соответствует первоначальным представлениям о возможности синтеза этой фазы в гиперскоростной струе углеродо-кремниевой электроразрядной плазмы. Кроме того, ожидаемая фаза

является доминирующей в обоих случаях, что показывает правильность выбора энергетических параметров серии опытов.

Таблица 5.1 – Основные данные рентгеноструктурного анализа

Фаза	Опыт №	Соотношение масс. Si:C	Содержание, % масс.	Параметр решетки, Å		ОКР, нм	$\Delta d/d^*$ 10^{-3}
				Эксперимент	PDF4+		
gC	1	2,5:1	19,3	a=2,4295 c=6,7954	a=2,4700 c=6,7900	15,0	0,7
	2	3,0:1	4,9	a=2,3752 c=6,7908	a=2,4700 c=6,7900	33,0	3,8
C (Onions)	1	2,5:1	4,8	a=2,4591 c=7,0088	a=2,4700 c=6,9700	15,0	1,5
	2	3,0:1	3,0	a=2,5034 c=6,7908	a=2,4700 c=6,9700	10,0	8,5
β -SiC	1	2,5:1	73,0	a=4,3487	a=4,3480	61,0	0,3
	2	3,0:1	79,0	a=4,3552	a=4,3480	69,0	0,66
cSi	1	2,5:1	3,0	a=5,4054	a=5,4190	26,0	3,4
	2	3,0:1	13,2	a=5,4100	a=5,4190	63,0	0,7

Также в продукте присутствуют чисто углеродные фазы в виде ультрадисперсного графита и луковичных структур, в совокупном количестве составляющие в первом случае около 25 %, во втором случае около 8%. Содержание чистого кремния в продукте синтеза также меняется: 3 % и 13,2 % соответственно в первом и втором случае.

Обращаем внимание на то, что в обоих случаях смеси прекурсоров составлены с избытком кремния по отношению к стехиометрии SiC с расчетом на увеличение массы углерода за счет графита, эродированного с поверхности УК и центрального электрода КМПУ. В результате в первом случае при меньшей избыточности исходного кремния (Si:C – 2,5:1), в продукте синтеза его остается не более ~3,0 %. Кроме того, остается небольшое количество не вступившего в соединение луковичного наноглерода. Однако, при выходе около 73,0 % ожидаемой фазы β -SiC, продукт содержит достаточно много, около ~19,3 %, нанодисперсного графита, по-видимому, эродированного с электродов КМПУ. Во втором случае с большей избыточностью исходного кремния, заметно, до 79,0 %, повышается содержание карбида кремния при существенном увеличении

содержания кристаллического кремния, около 13,2 %, и снижении чисто углеродных фаз в сумме до ~7,9 %. Исходя из представленных результатов представляется целесообразным использовать смесь прекурсоров в соотношении близком к стехиометрическому для карбида. От присутствующего в продукте нанодисперсного графита можно избавиться путем его окисления в воздухе при температуре 500-800 °С [95,96].

Следует отметить важную особенность, заключающуюся в том, что синтезированная фаза β -SiC со средним размером ОКР ~60÷70 нм в обоих случаях характеризуется низкой дефектностью структуры, судя по низким величинам внутренних упругих микронапряжений $\Delta d/d$ и близким к стандартным (PDF4+) значениям постоянной решетки a (таблица 2). Некоторые ненулевые значения микронапряжений обусловлены высокой динамичностью процесса истекания плазменного потока в камеру-реактор, сравнимой с динамикой детонационных методов. Кроме того, все фазы в продукте, судя по значениям ОКР, являются нанодисперсными.

5.2 Исследование продукта синтеза методом просвечивающей электронной микроскопии

Вышеприведенные результаты исследования продукта синтеза XRD-методом были подтверждены и дополнены данными, полученными способами просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ – Transmission Electronic Microscopy). Исследование проводилось с помощью микроскопа Philips SM 12.

Микроснимки синтезированного в процессе эксперимента №1 порошка при исходном соотношении прекурсоров (Si:C – 2,5:1), полученные на электронном просвечивающем микроскопе Philips SM 12, представлены на рисунках 5.2 и 5.3.

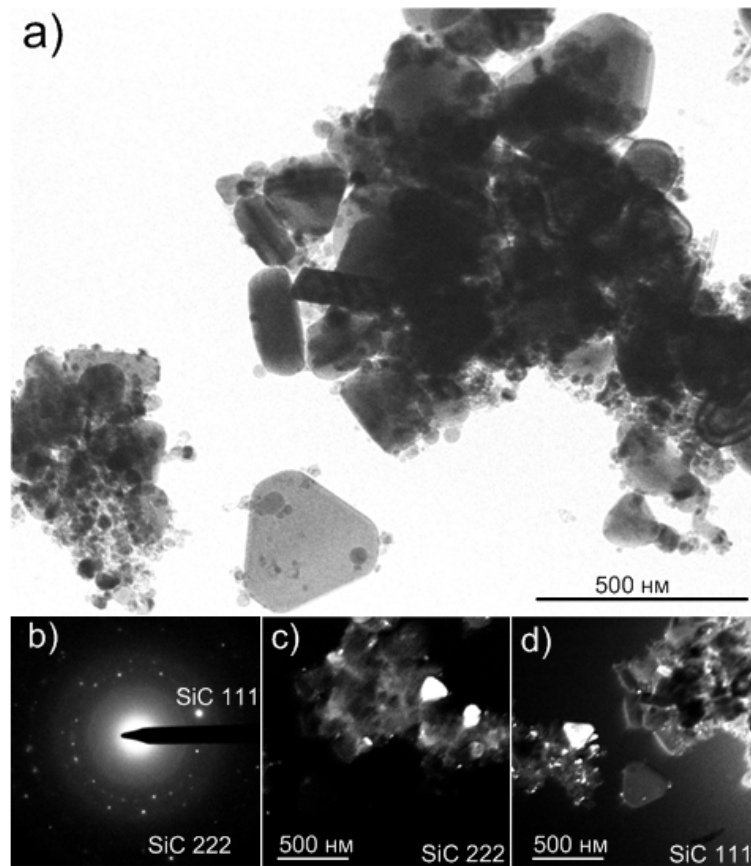


Рисунок 5.2 – ТЕМ-снимки продукта синтеза

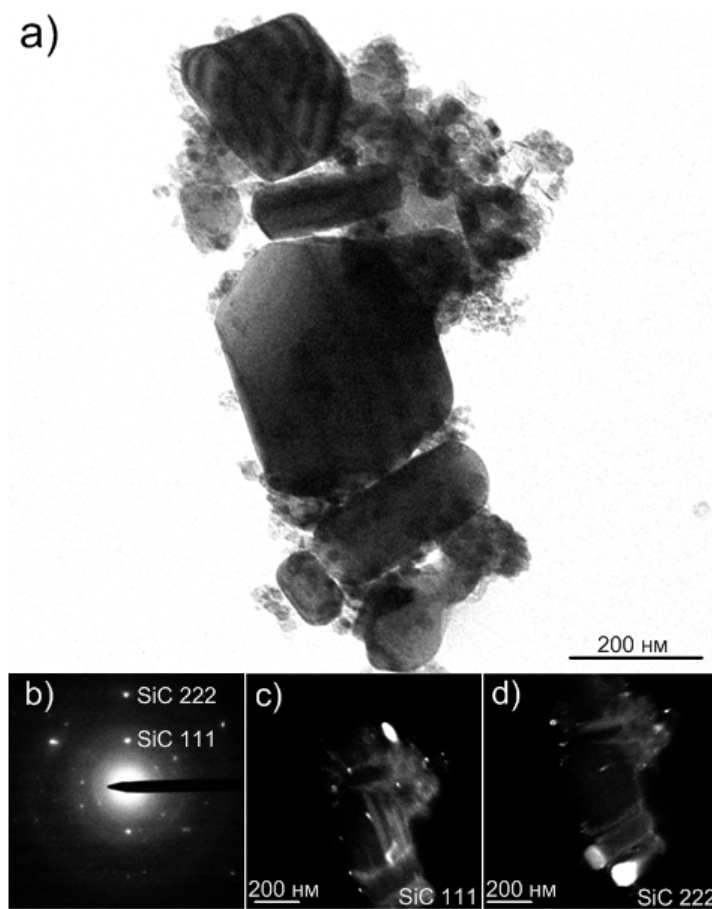


Рисунок 5.3 – ТЕМ-снимки продукта синтеза

На светлопольных ТЕМ-снимках (а) этих рисунков видно, что частицы порошка имеют, по-видимому, бимодальное распределение по размерам. Доминирующей по объему фракцией являются правильно кристаллографически оформленные частицы относительно больших размеров до 400 нм (объекты типа 1). В плане они имеют форму равносторонних треугольников с усеченными вершинами. Часть таких кристаллов расположена боком, что позволяет оценить их толщину – порядка 100 нм. По картинам электронной дифракции (b) на выделенной области (SAED) было произведено индексирование, показавшее точное совпадение расчетных для указанных отражений значений межплоскостных расстояний со стандартными для β -SiC. При этом на темнопольных ТЕМ-снимках (рис. 3с и d) отчетливо видно свечение отражающих плоскостей объектов, в плане имеющих форму треугольников, в свете когерентных рефлексов в (111) и (222) карбида кремния кубической сингонии. Кроме того, в свете этих же дифрагированных пучков наблюдается свечение контуров более мелких частиц этой фазы. Таким образом, объекты с формой в виде треугольников были идентифицированы как монокристаллы кубической фазы карбида кремния, что вполне соответствует литературным данным, в которых описаны аналогичные объекты, но значительно большего размера от 700 нм до нескольких микрометров, и идентифицированные как кубическая фаза β -SiC [53, 88, 97].

Содержание в продукте более мелкой фракции, размером до нескольких десятков нанометров, по нашим оценкам, не превышает по объему 30 %. Эти частицы наиболее вероятно представляют собой нанодисперсные фазы кремния и чисто углеродные фазы непрореагировавших материалов прекурсоров. Морфологию таких частиц при применяемом разрешении охарактеризовать практически невозможно, однако заметно, что среди них присутствуют объекты округлой формы.

Для большей убедительности в том, что треугольные частицы являются монокристаллами SiC на рисунке 5.4,а приведен светлопольный ТЕМ-снимок

одного из наиболее крупных объектов и снятая на нем, фактически эталонная по расположению рефлексов (111) и величине межплоскостного расстояния $d_{111}=2,51032 \text{ \AA}$ для β -SiC дифракционная картина. Аналогичный объект в ином ракурсе приведен на рисунке 4,b. Данный монокристалл имеет практически идеальную систему экстенционных контуров.

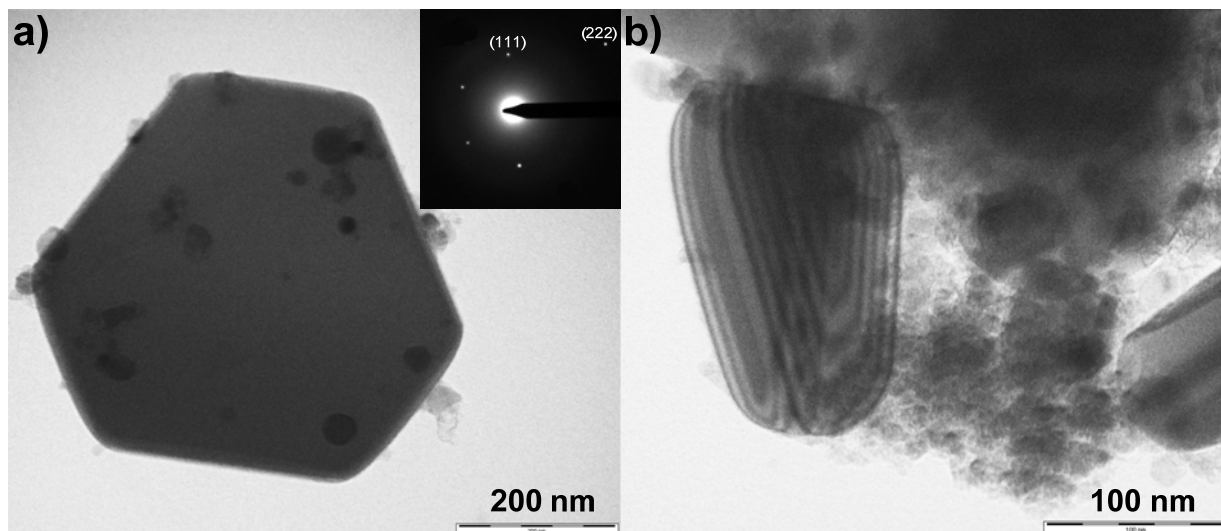
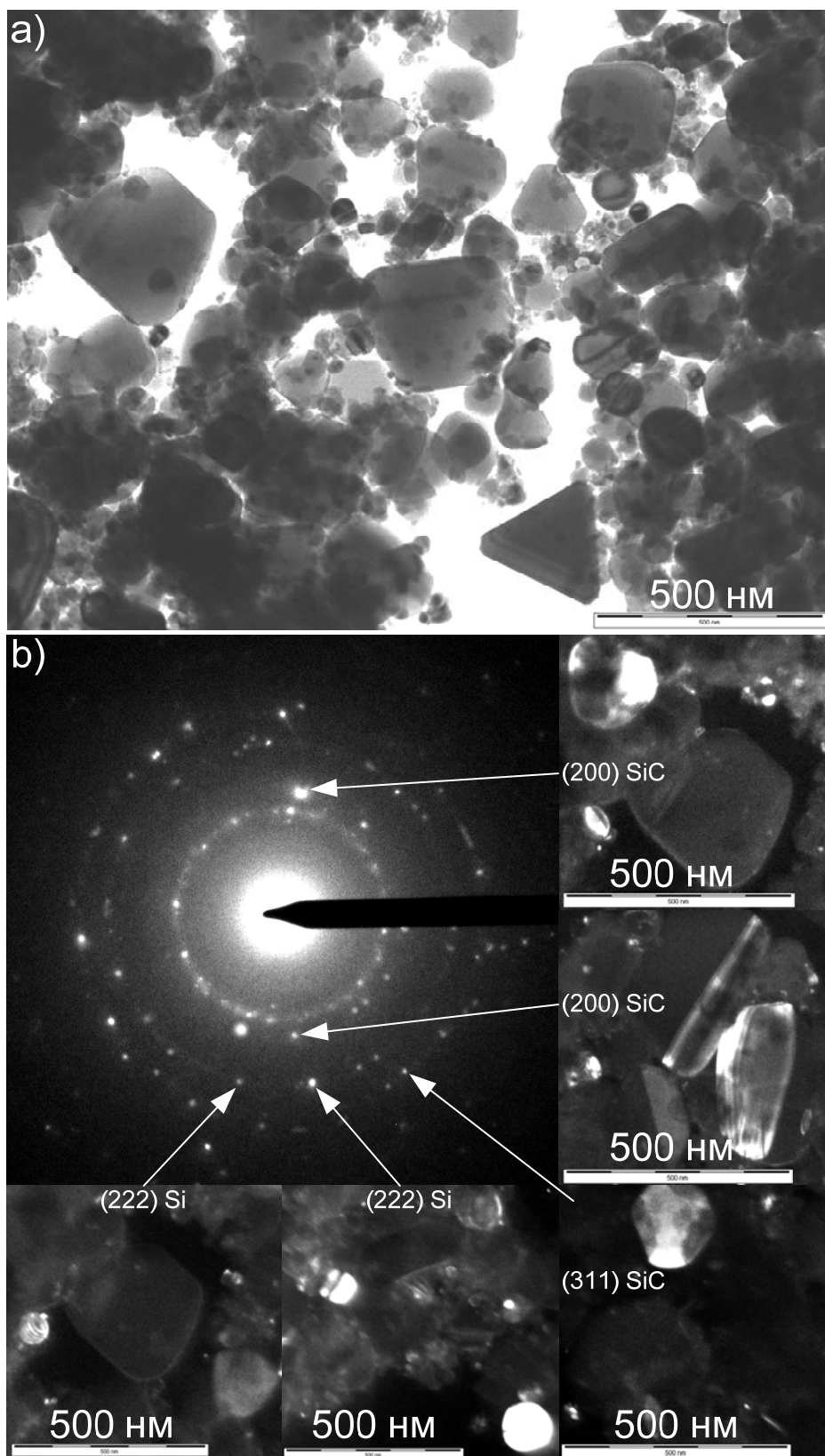


Рисунок 5.4 – ТЕМ-снимки монокристаллов кубического карбида кремния в продукте плазмодинамического синтеза (Si:C – 2,5:1)

Данные просвечивающей электронной микроскопии в эксперименте №2 с повышенным содержанием кремния в смеси прекурсоров (Si:C – 3,0:1) приведены на рисунке 5.5. На светлопольном ТЕМ-снимке (рисунок 5.5,а) заметно, что в продукте преобладают кристаллографически оформленные объекты типа 1, имеющих форму как ярко выраженных треугольников с полностью сформировавшимися вершинами, так и шестиугольников. Наиболее мелкие объекты с неопределенной морфологией (в большом количестве присутствовавшие в предыдущем опыте) практически отсутствуют. Однако возросло количество в продукте фракции, представляющей собой округлые частицы размерами до нескольких десятков нанометров.



а) светлопольный микроснимок; б) картина электронной дифракции и фрагменты темнопольных снимков в свете указанных рефлексов

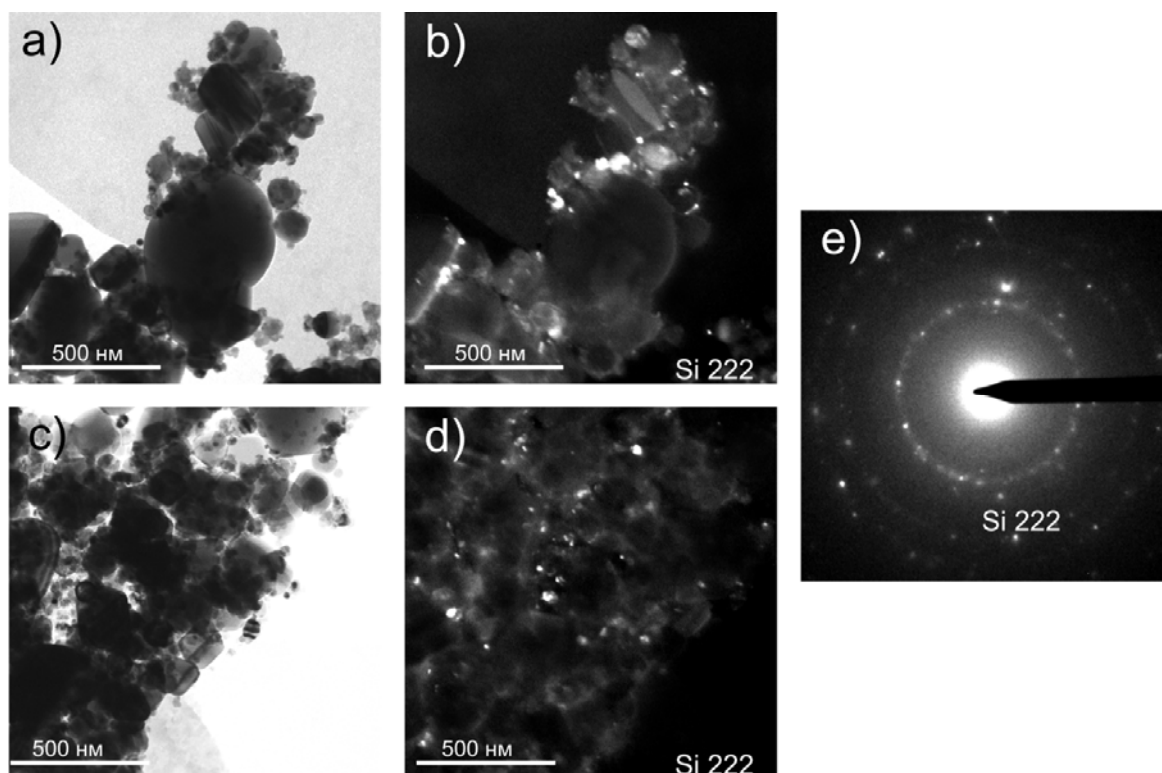
Рисунок 5.5 – Данные ТЕМ для продукта синтеза во втором случае (Si:C – 3:1)

Электроннограмма (рисунок 5.5,b), снятая на выделенной области (SAED) (снимок а), отличается наличием большого числа когерентных рефлексов, укладывающихся на 4 концентрических кольца. Первое, второе и четвертое кольца (от основного пучка) однозначно отвечают дифрагированным пучкам на системах плоскостей $\{111\}$, $\{200\}$ и $\{311\}$ соответственно фазы SiC кубической сингонии. Кроме того, на темнопольных ТЕМ-снимках, полученных в свете указанных рефлексов, отражаются плоскости соответствующих объектов типа 1. На темнопольных микроснимках хорошо видно, что светятся другие отражающие плоскости и экстензионные контуры объектов – 1 по сравнению с изображениями на рис. 3. Третье кольцо рефлексов хорошо соответствует отражениям на плоскостях (222) фазы кубического кремния Si. В свете этих отражений на темнопольных микроснимках выделяются плоскости и толщинные контуры округлых объектов – 3, которые можно идентифицировать как наночастицы кристаллического кремния, образовавшиеся из жидкой фазы в плазмодинамическом процессе. На всех темнопольных микроснимках (рисунки 5.2 ,5.3 и 5.5) наблюдается свечение большого числа очень мелких контуров в основном в свете рефлексов фазы β -SiC, что говорит о распределении частиц SiC в диапазоне от нескольких десятков до нескольких сотен нанометров и о характере роста кристаллитов. Так, форма кристаллитов принципиально не изменяется в зависимости от размера. Последний факт вкупе с наличием экстензионных контуров вполне согласуется с имеющимися данными о механизме роста кристаллов карбида кремния (рисунок 5.6) [98].



Рисунок 5.6 – Рост кристаллов карборунда

Подтвердить наличие и форму частиц кремния в продукте синтеза удалось посредством микрофотографий на рисунке 5.7, где при сдвиге апертурной диафрагмы в третье от центра кольцо, отвечающее межплоскостному расстоянию кубического карбида кремния в рефлексе 222, отражаются соответствующие относительно мелкие округлые частицы.



а, с – светлопольный снимок; b, d – фрагменты темнопольных снимков в свете указанных рефлексов; e – картина электронной дифракции

Рисунок 5.7 – Данные ТЕМ для продукта синтеза во втором случае (Si:C – 3:1)

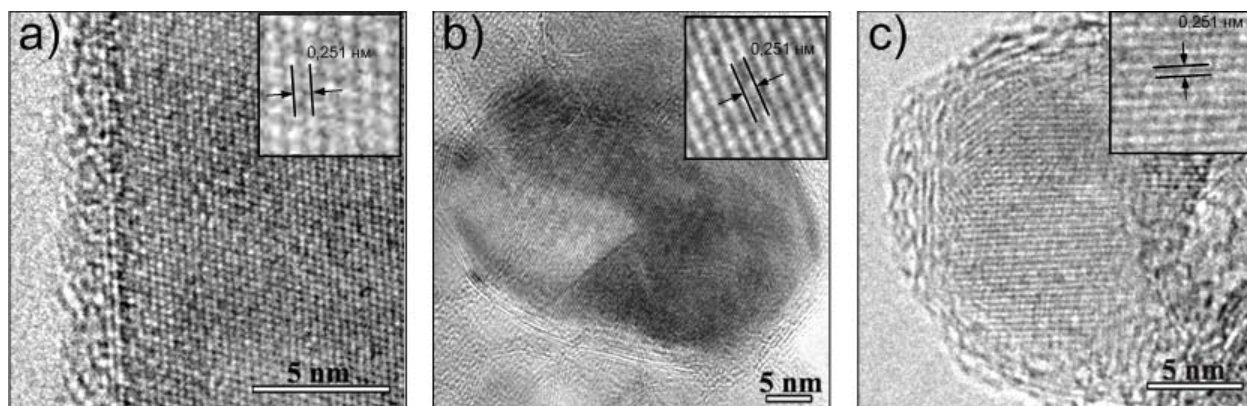
Таким образом, по результатам исследования микроснимков просвечивающей электронной микроскопии экспериментов №1 и №2 удалось подтвердить факт доминирования в продукте монокристаллов карбида кремния кубической сингонии. Выяснено, что частицы карбида кремния представляют собой в плане треугольники с усеченными вершинами и имеют размеры до нескольких сотен нанометров. Кроме того, исследована закономерность соотношения в продукте кристаллических фаз: при изменении соотношения прекурсоров ($\text{Si}:\text{C} - 2,5:1 \rightarrow 3:1$), закладываемых в область формирования плазменной структуры, в продукте увеличивается содержание чистого кремния и заметно снижается количество частиц, соответствующих чисто углеродным фазам.

5.3 Исследование продукта синтеза методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения

В заключении ультрадисперсный продукт, синтезированный в эксперименте №1, был исследован методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения на микроскопе JEOL JEM 2100 F.

На рисунке 5.8 представлены HRTEM-снимки фрагментов крупного (около 500 нм) монокристалла карбида кремния формой, схожей с рассматриваемыми в п. 5.2 объектами 1, (a) и сравнительно мелких монокристаллов (b) и (c) (около ~50 нм и ~20 нм соответственно) той же кубической фазы, судя по измеренным величинам межплоскостных расстояний. На крупных и мелких частицах получена одна и та же величина ~0,251 нм, что очень точно соответствует межплоскостному расстоянию β -SiC в направлении (111) $d_{111}=0,251032$ нм. Заметим, что система плоскостей этого преимущественного направления исследуемой фазы хорошо разрешается на HRTEM-снимках, дает сильнейший рефлекс на дифрактограмме, а дифрагированные на ней пучки электронов соответствуют первому кольцу рефлексов на всех электроннограммах. Отличительной особенностью кристаллов β -SiC являются отсутствие упорядоченной

оболочки, но их поверхность покрыта достаточно равномерным слоем толщиной $1\div 3$ нм высокодефектного псевдоаморфного материала.



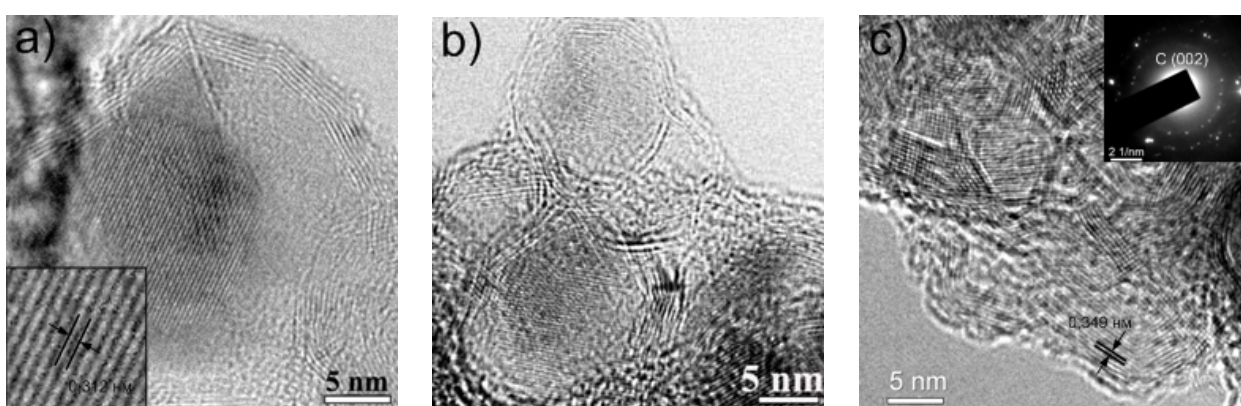
- a) фрагмент крупного монокристалла (около 500 нм);
- b) монокристалл размером около 50 нм;
- c) монокристалл размером около 20 нм

Рисунок 5.8 – HRTEM-снимки кристаллов карбида кремния

На рисунке 5.9,а приведен HRTEM-снимок типичного наноразмерного ($15\div 20$ нм) объекта округлой формы с упорядоченной структурой и заметной огранкой. Прямое измерение межплоскостного расстояния дает среднее значение 0,312 нм, что практически совпадает со стандартной величиной $d_{111}=0,312866$ нм для фазы кубического кремния в направлении (111). По совокупности приведенных данных приведенная частица однозначно идентифицируется как нанокристалл кубической фазы кремния, не вступивший в соединение с углеродом. В продукте синтеза в первом случае при соотношении Si:C – 2,5:1 такого типа объектов значительно меньше, чем во втором случае, а их размеры в среднем соответствуют величинам ОКР (таблица 5.1).

На HRTEM-снимке (рисунок 5.9,б) показана группа частиц размером $\sim 10\div 30$ нм с хорошо различимым дальним порядком кристаллической сердцевины и наличием кристаллической оболочки. Измеренное в теле объекта среднее значение межплоскостного расстояния 0,34 нм наиболее точно соответствует $d_{002}=0,3395$ нм фазы графита. Расстояние между плоскостями структуры оболочки составляет $0,36\div 0,38$ нм, т.е. соответствует

возможным межслоевым расстояниям мультислойных луковичных и тубулярных углеродных структур [99]. Вероятно эродированные с электродов КМПУ нанокристаллы графита являются зародышами, на которых происходит формирование из углеродной плазмы графеновых монослоев и рост мультислойных луковичных структур. В силу невысокой и практически одинаковой плотности материала углеродных наноструктур в большинстве случаев по ТЕМ и HRTEM изображениям трудно охарактеризовать морфологию частиц в скоплениях, как это отмечалось и видно на рисунке 5.9,с.



- а) нанокристалл кремния;
- б) нанокристалл графита в углеродной оболочке;
- с) нанокристаллы в углеродных фаз

Рисунок 5.9 – HRTEM-снимки наноразмерных объектов – 2 и – 3 в продукте плазмодинамического синтеза

На рисунке 5.9,с показана наиболее типичная картина скопления множества углеродных нанокристаллов вблизи крупных частиц β -SiC, а также электронограмма высокого разрешения (Jeol Jem 2100F) на выделенной области. В отличие от приведенных выше дифракционных картин, здесь отчетливо выделяется первое кольцо из микрорефлексов, которое соответствует преимущественному направлению (002) нанокристаллических углеродных фаз (графит, луковичные структуры, $d=0,34\div 0,36$ нм).

По совокупности приведенных в главе 5 данных исследования продукта различными современными методиками можно заключить следующее:

1) доказана принципиальная возможность синтеза карбида кремния кубической сингонии в гиперскоростном углеродо-кремниевом плазменном потоке;

2) объекты, соответствующие β -SiC и достигающие в размерах до сотен нанометров, имеют в плане форму треугольников, что укладывается в имеющиеся литературные данные;

3) кроме фазы карбида кремния в продукте присутствуют чисто углеродные фазы в виде ультрадисперсного графита и луковичных структур, причем последние представлены преимущественно в виде оболочек и поверхностных образований;

4) выявлено наличие в продукте непрореагировавшего чистого кремния, соответствующего на микроснимках округлым частицам размерами в несколько десятков нанометров;

5) как по количественному анализу методом рентгеновской дифрактометрии, так и по качественному исследованию методом просвечивающей электронной микроскопии выявлена закономерность, состоящая в том, что при изменении соотношения прекурсоров кремния и углерода ($\text{Si:C} - 2,5:1 \rightarrow 3:1$) в синтезируемом продукте увеличивается содержание чистого кремния и заметно снижается количество частиц, соответствующих чисто углеродным фазам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выпускной квалификационной работы в соответствии с предложенным заданием выполнен комплекс исследований, в основе которых лежит оригинальная технология плазмодинамического синтеза ультрадисперсного карбида кремния с использованием коаксиального магнитоплазменного ускорителя.

Проведение исследований позволили сформулировать следующие выводы:

1. Проблема синтеза ультрадисперсного карбида кремния является, судя по литературному обзору, весьма актуальной в научном сообществе и затрагивает многочисленные области науки и техники.

2. Применение экспериментального стенда на основе емкостного накопителя энергии для проведения опытов по синтезу SiC вполне допустимо.

3. Разработана конструкция узла центрального электрода, адаптированная для синтеза ультрадисперсных фаз системы Si-C.

4. Проведены опыты по синтезу карбида кремния в гиперскоростной струе углерод-кремниевой электроразрядной плазмы.

5. Исследование продукта современными аналитическими методиками доказывает возможность плазмодинамического синтеза карбида кремния кубической сингонии, содержание этой фазы в продукте достигает 70 %

6. Частицы кубической фазы карбида кремния достигают по размерам до нескольких сотен нанометров и в плане имеют форму треугольников с усеченными вершинами, что согласуется с литературными данными.

7. Кроме фазы карбида кремния в продукте присутствуют чисто углеродные фазы в виде ультрадисперсного графита и луковичных структур и фаза кубического кремния.

8. Показано, что при изменении соотношения прекурсоров кремния и углерода ($\text{Si:C} = 2,5:1 \rightarrow 3:1$) в синтезируемом продукте увеличивается

содержание чистого кремния и заметно снижается количество частиц, соответствующих чисто углеродным фазам

Материалы работы апробированы автором на 7 научных конференциях. Получено 6 дипломов. Частично работа была выполнена в рамках АВЦП, РФФИ, У.М.Н.И.К.

Автор выражает благодарность Центру коллективного пользования научным оборудованием Томского государственного университета и Наносцентра Томского политехнического университета за оказанную помощь в изучении продукта синтеза современными аналитическими методиками.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Weimer, A. W. Carbide, nitride, and boride materials synthesis and processing. – Springer, 1997. – 115 p.
2. Acheson, G. (1893) U.S. Patent 492 767 «Production of artificial crystalline carbonaceous material».
3. H. Moissan, C.R. Nouvelles recherches sur la météorité de Cañon Diablo // Acad. Sci. Paris. – 1904. – V. 139. – P. 773-780.
4. Henry H.C. (1906) U.S. Patent 837 616 «Wireless telegraph system».
5. Round H.J. A Note on Carborundum // Electrical World. – 1907. – V. 19 – P. 309.
6. О.В. Лосев. Светящийся карборундовый детектор и детектирование с кристаллами // Телеграфия и телефония без проводов. – 1927. – V. 5(44). – P. 485.
7. Новиков М.А. Олег Владимирович Лосев – пионер полупроводниковой электроники // Физика твердого тела. – 2004. – В. 1. – Т. 46. – С. 5-9.
8. Лучинин В., Таиров Ю. Карбид кремния – алмазоподобный материал с управляемыми наноструктурно-зависимыми свойствами // Наноиндустрия. – 2010. – Вып. 1. – С. 36-39.
9. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы: Учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений. – М.: Издательский центр «Академия», 2005. – 192 с.
10. Пат. 2431947 РФ. H05H 11/00, F41B 6/00. Коаксиальный ускоритель / Сивков А.А., Пак А.Я. Заявлено 30. 04. 2010; Опубл. 20. 10. 2011.
11. Wesch W. Silicon carbide: synthesis and processing // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. - 1996. - V. 116. - P. 305-321.
12. Андриевский Р.А. Наноразмерный карбид кремния: синтез, структура, свойства // Успехи химии. - 2009. – № 78 (9). – С. 889-900.

13. Hayashi A.J. Self- Diffusion in Silicon Carbide // Min. Soc. Japan. – 1960. – V. 4. – P. 363-371.
14. Schaffer P.T.B., Hannan A.L. Comments on Phase Equilibria in the System Boron Carbide - Silicon Carbide by D. R. Secrist // J. Amer. Ceram. Soc. – 1964. – V. 47. – P. 594 – 595.
15. Косолапова Т.Я. и др. Неметаллические тугоплавкие соединения. – М.: Металлургия, 1985. – 224 с.
16. Snead L. L. et al. Handbook of SiC Properties for Fuel Performance Modeling // J. Nuclear Materials. – 2007. – V. 371. – P. 329-337.
17. Верма А.А., Кришна П. Полиморфизм и политипизм в кристаллах. – М.: Мир, 1969. – 273 с.
18. Harris G.L. Properties of Silicon Carbide. – London: NSPEC, Institution of Electrical Engineers, 1995. – 282 p.
19. Gomes de Mesquita A. H. Refinement of the crystal structure of SiC type 6H // Acta Cryst. – 1967. – V. 23. – P. 610-617.
20. Goldberg Yu., Levinshtein M.E., Rumyantsev S.L. Properties of Advanced Semiconductor Materials GaN, AlN, SiC, BN, SiC, SiGe. – New York: John Wiley & Sons, 2001 – 216 p.
21. Schaffer P.T.B. Effect of Crystal Orientation on Hardness of Beta Silicon Carbide // Journal of the American Ceramic Society. – 1965. – V. 48. – P. 601-602.
22. Kern E. et al. Thermal properties of β -Silicon Carbide from 20 to 2000 °C // Mater. Res. Bull. – 1969. – V. 4. – P. 25-32.
23. Slack G.A., Bartram S.F. Thermal expansion of some diamondlike crystals // J. Appl. Phys. – 1975. – V. 46. – P. 88-98.
24. Полупроводниковые соединения $A^{IV}B^{IV}$ / Ю.М. Таиров, В.Ф. Цветков // Справочник по электротехническим материалам / Под ред, Ю.В. Корнцкого, В.В. Пасынкова, Б.М. Тареева. – Л. : Энергоатомиздат, 1988. – С. 446-472.

25. López-Honorato E. et al. TRISO coated fuel particles with enhanced SiC properties // Journal of Nuclear Materials - 2009. - V. 392. - P. 219-224.
26. Лебедев А.А., Иванов А.М., Строкан Н.Б. Радиационная стойкость SiC и детекторы жестких излучений на его основе // Физика и техника полупроводников - 2004. - Том 38, вып. 2. - С. 129-150.
27. Строкан Н.Б. и др. Радиационная стойкость SiC-детекторов транзисторного и диодного типов при облучении протонами 8 МэВ // Физика и техника полупроводников. - 2004. - Том 38, вып. 7. - С. 841-845.
28. O'Donoghue M. Gems: Their Sources, Descriptions and Identification. – Elsevier, 2006 - 873 с.
29. Лебедев А., Сбруев С. SiC-электроника. Прошлое, настоящее, будущее // Электроника: Наука, Технология, Бизнес. – 2006. – № 5. – С. 28-41.
30. Полищук А. Полупроводниковые материалы и приборы для жестких условий эксплуатации // Современная электроника. - 2006. - №4. - С. 20-25.
31. Harry J. Parker (1977) G.B. Patent 1476916 «Process for the production of silicon carbide».
32. Гаршин А.П., Федотова С.М. Абразивные материалы и инструменты. Технология производства: Учеб. пособие. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2008. – 1010 с.
33. Соседов В.П., Чалых Е.Ф. Графитация углеродных материалов. М.: Металлургия, 1987.
34. Мармер Э.Н. и др. О применении экологически чистых вакуумных электропечей сопротивления при получении карбидов кремния и титана из природного сырья // Международный журнал «Альтернативная энергетика и экология». – №10(30). – 2005. – С. 36-40.
35. В.А. Карелин, С.П. Андриец, А.П. Юферова. Исследование влияния механической активации сырья на свойства синтезируемого

высокочистого карбида кремния // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. № 6. – С. 104-108.

36. Jin-Seok Lee at al. In situ growth of SiC nanowires by carbothermal reduction using a mixture of low-purity SiO₂ and carbon // J. Alloys Compd. – 2008. – V. 456. – P. 257–263.

37. Pan Sh. at al. Effect of process parameters on the production of nanocrystalline silicon carbide from water glass // Ceram. Int. – 2008. – V. 34. – P. 391–395.

38. Martin H.-P., Ecke R., Miiller E. Synthesis of nanocrystalline silicon carbide powder by carbothermal reduction // J. Eur. Ceram. Soc. – 1998. – V. 18. – P. 1737–1742.

39. Meng G.W. at al. Growth and characterization of nanostructured β -SiC via carbothermal reduction of SiO₂ xerogels containing carbon nanoparticles // J. Cryst. Growth. – 2000. – V. 209. – P. 801–806.

40. Wang H., Wang Y., Jin J. SiC powders prepared from fly ash // J. Mater. Proc. Technol. – 2001. – V. 117. – P. 52–55.

41. Белая А.А. и др. Исследование процесса химической подготовки рисовой шелухи для синтеза карбида кремния // Вопросы химии и химической технологии. – 2008. – № 1. – P. 49–51.

42. Lely J.A. Darstellung von Einkristallen von Silicium Carbid und Beherrschung von Art und Menge der eingebauten Verunreinigungen // Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft. – 1955. – V. 32. – P. 229 – 236.

43. Левин В.И. и др. Исследование процесса выращивания монокристаллических слитков SiC из газовой фазы // Неорганические материалы. – 1978. – Том 14, № 6. – 1978.

44. Tairov Yu.M., Tsvetkov V.F. Investigation of growth processes of ingots of silicon carbide single crystals. // J. Crystal Growth. – 1977. – V. 43. – P. 209-212.

45. Merzhanov, A.G., Borovinskaya, I.P. Self-propagating high-temperature synthesis of refractory inorganic compounds // Dokl. Chem. – 1972. – V. 204, No.2. – P. 429-431.
46. Combustion Synthesis of Silicon Carbide / Mukasyan A.S. // Silicon Carbide: Synthesis and Properties / Edited by Rosario Gerhardt. – Published by InTech, 2011. – 546 p.
47. Varma A. et al. Combustion synthesis of advanced materials: principles and applications // Adv. Chem. Eng. – 1998. – V. 24. – P. 79-226.
48. Martynenko, V.M. & Borovinskaya, I.P. Thermodynamic analyses for silicon carbide synthesis in combustion regime // Proc. II All-Union Conf. on Combustion Technology. – 1978. – P. 180-182.
49. Yamada O., Miyamoto Y., Koizumi M. High-pressure self-sintering of silicon carbide, Amer. Cer. Soc. Bul. – 1985. – V. 64, No.2 – P. 319-321.
50. Pampuch R., Stobierski L., Liz J. Synthesis of sinterable B-SiC powders by solid combustion method // J. Amer. Cer. Soc. – 1989. – V. 72, No.8 – P. 1434-1435.
51. Gorovenko V.I., Knyazik V.A., Shteinberg A.S. High-temperature interaction between silicon and carbon // Ceram. Inter. – 1993. – V. 19, No.2 – P. 129-132.
52. Knyazik V.A., Shteinberg, A.S., Gorovenko, V.I., Thermal analysis of high-speed high-temperature reactions of refractory carbide synthesis // J. Thermal. Anal. – 1993. – V. 40, No.1 – P. 363-371.
53. Feng A., Munir Z.A. Effect of an electric field on self-propagating combustion synthesis: Part II. Field-assisted synthesis of β -SiC // Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy & Mat. Proces. Sci. – 1995. – V. 26, No.3. – P. 587-593.
54. Xue H., Munir, Z.A. The synthesis of composites and solid solutions of α -SiC-AlN by field-activated combustion // Scr. Mater. – 1996. – V. 35, No.8. – P. 979-982.

55. Munir Z.A. Field effects in Self-propagating solid-state synthesis reactions // *Sol.State Ionics*. – 1997. – V. 101-103. – P. 991-1001.
56. Gedevanishvili S. Munir Z.A. An investigation of the combustion synthesis of MoSi₂ b-SiC composites through electric-field activation // *Mat. Sci.& Eng.* – 1998. – V. 242. – P. 1-6.
57. Nersisyan G.A. at al. Chemical transformation mechanism and combustion regimes in the system silicon-carbonfluoroplast // *Combustion explosion and Shock Wave*. – 1991. – V. 27, No.6 – P. 729-724.
58. Kharatyan S.L., Nersisyan H.H. *International Journal of Self-Propagating high-Temperature Synthesis*. – 1994. – V. 3, No.1 – P. 17-25.
59. Zhang J. at al. The effect of carbon sources and activative additive on the formation of SiC powder in combustion reaction // *Mat. Res. Bull.* – 2002. – V. 37. – P. 319-329.
60. Mukasyan A.S. at al. Mechanism and Principles of Silicon Combustion in Nitrogen // *Combust. Explos. Shock Waves*. – 1986. – V. 22, No. 5. – P. 534-540.
61. Martynenko, V.V. Self-Propagating high temperature synthesis of silicon carbide // Ph.D Thesis, Branch of Institute of Chemical Physics, USSR Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia. – 1984.
62. Yamada O. at al. Combustion synthesis of silicon carbide in nitrogen atmosphere // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1989. – V. 72, No. 9. – P. 1735-1738.
63. Agrafiotis Ch.C. at al. Combustion synthesis of silicon nitride – silicon carbide composites // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1990. – V. 73, No. 11. – P. 3514–3517.
64. Kata D., Lis J. Silicon nitride rapid decomposition for ceramic nanopowder manufacturing // *Glass Physics and Chemistry*. – 2005. – V. 31, No. 3. – P. 364-369.
65. Puszynski J.A., Miao S. Chemically-assisted combustion synthesis of silicon carbide from elemental powders, in: Sigh, J.P. (ed) // *Innovative*

Process/Synthesis; Ceramics, Glasses, composites II, Amer. Cer. Soc, Westerville. – 1998. – P. 13-28.

66. Kata D., Lis J., Pampuch R. Combustion synthesis of multiphase powders in Si-C-N system // Solid State Ionics. – 1997. – V. 101-103. – P. 65-70.

67. Khachatryan, G.L., Arutyunyan, A.B.; Kharatyan, S.L. Activated combustion of a silicon-carbon mixture in nitrogen and SHS of Si₃N₄-SiC composite ceramic powders and silicon carbide // Combust., Explos. & Shock Waves. – 2006. – V. 42, No. 5. – P. 543-548.

68. Yang Y., Lin Z-M., Li J-T. Synthesis of SiC by silicon and carbon combustion in air // J. Europ. Ceram. Soc. – 2009. – V. 29. – P. 175-180.

69. Suryanarayana C. Mechanical Alloying and Milling. New York, Marcel Dekker, 2005. – 457 p.

70. Rogachev, A.S. & Mukasyan, A.S. Combustion of heterogeneous nanostructured systems // Combust. Explos. Shock Waves. – 2010. – V. 46, No.3. – P. 243-266.

71. Yang Y. et al. Mechanical-activation-assisted combustion synthesis of SiC // Mat. Lett. – 2007. – V. 61. – P. 671-676.

72. Yang Y. et al. Mechanical-activation-assisted combustion synthesis of SiC powders with polytetrafluoroethylene as promoter // Mat. Res. Bull. – 2007. – V. 42. – P. 1625-1632.

73. Пат. 4409571/26 РФ. С01В31/36. Мержанов А.Г., Боровинская И.П. и др. Оpubл. 1992.

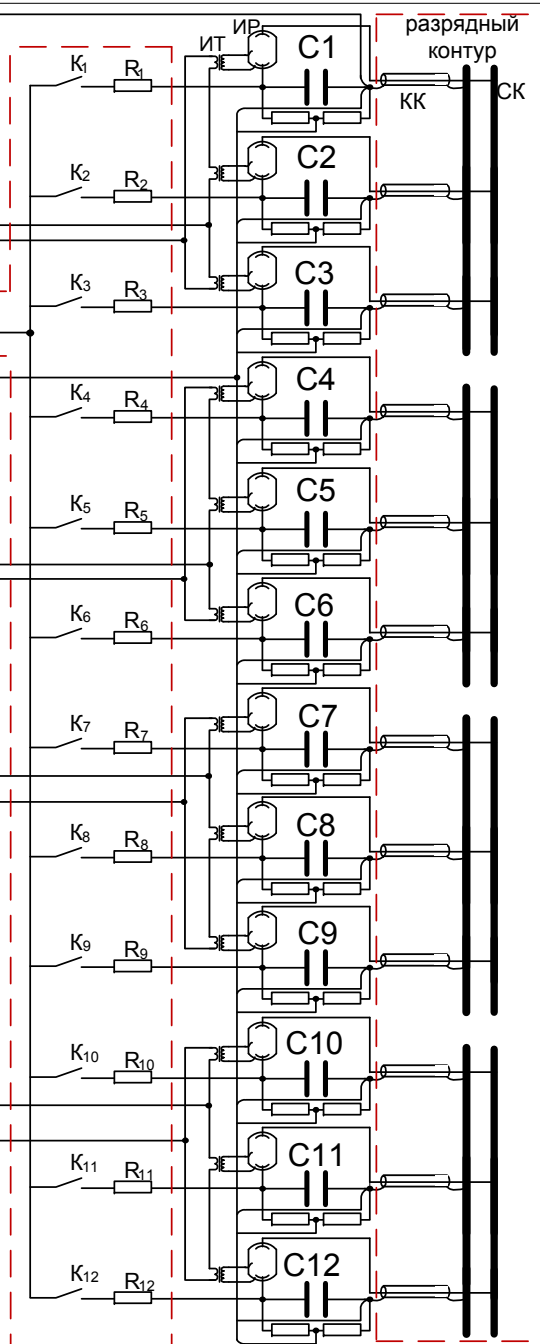
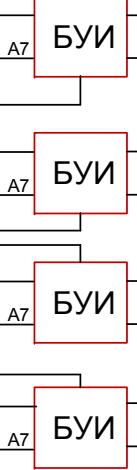
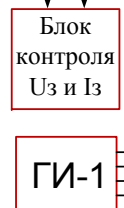
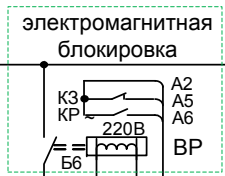
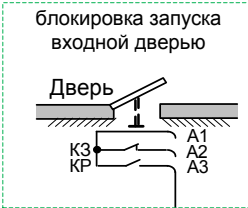
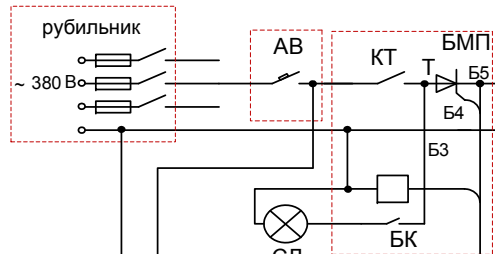
74. Пат. 4445557/26 РФ. С01В31/36. Мержанов А.Г., Боровинская И.П. и др. Оpubл. 1994.

75. Yermekova Zh. et al. Influence of precursor morphology on the microstructure of silicon carbide nanopowder produced by combustion syntheses // Ceramics International. – 2010. – V. 36 – P. 2297–2305.

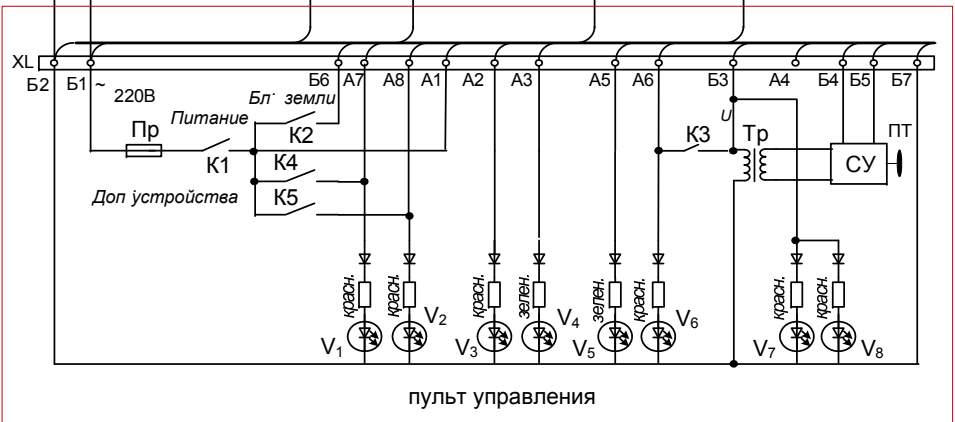
76. Shiryaev A.A. Distinctive features of thermodynamic analysis in SHS investigations // J. of Eng. Phys. and Thermophys. – 1993. – V. 65. – P. 957-961.

77. Mamyan S.S. Thermodynamic analysis of SHS processes, Progress In Self-Propagating High-Temperature Synthesis // Book Series: Key Eng. Materials. – 2002. – V. 217. – P. 1-8.
78. Ремпель А.А. Нанотехнологии, свойства и применение наноструктурированных материалов // Успехи химии. – 2007. – Вып. 76 (5). – С. 474-500.
79. Торбов В.И. Плазмохимический синтез нанодисперсного карбида кремния // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». – 2008. – №2 (58). – С. 128-133.
80. Хаггерти Дж., Кеннон У. В кн. Индуцируемые лазером химические процессы. (Под ред. Дж.Стейнфелда). М: Мир, 1984. – С. 183.
81. Barth S., Ramirez F.H., Holmes J.D., Rodriguez A.R. Synthesis and applications of one-dimensional semiconductors // Progress in Materials Science. – 2010. – V.55. – P. 563-627.
82. Kavecky S. at al. Silicon carbide powder synthesis by chemical vapor deposition from siliane/acetylene reaction system // Journal of the European Ceramic Society. – 2000. – V.20. – P. 1939-1946.
83. Fu Q-G. at al. Synthesis of silicon carbide by CVD without using a metallic catalyst // Materials Chemistry and Physics. – 2006. – V.100. – P. 108-111.
84. Brinker C.J., Clark D.E., Ulrich D.R. Better Ceramics Through Chemistry. New York: Elsevier, 1984. – 398 p.
85. Rodeghiero E.D. at al. Sol-gel synthesis of ceramic matrix composites // Materials Science and Engineering. – 1998. – V.24. – P. 11–21.
86. Klein L.C., Garvey G.J. Kinetics of the Sol-Gel Transition // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1980. – V. 38-39. – P. 45-50.
87. Brinker C.J. at al. Sol-Gel Transition in Simple Silicates // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1982. – V. 48. – P. 47-64.

88. Raman V., Bahl O. P., Dhawan U. Synthesis of silicon carbide through the sol-gel process from different precursors // *Journal of Materials Science*. – 1995. – V. 30. – P. 2686-2693.
89. Julbe A. et al. Effect of boric acid addition in colloidal sol-gel derived SiC precursors // *Materials and Research Bulletin*. – 1990. – V. 25. – P. 601-609.
90. Плазменные ускорители / Под общей ред. Л.А. Арцимовича. М.: Машиностроение, 1972. – 282 с.
91. Герасимов Д.Ю. Электроэрозионный износ канала коаксиального магнитоплазменного ускорителя / Дис. канд. техн. наук: 05.14.12. – 2005.
92. Сивков А.А., Найден Е.П., Пак А.Я. Динамический синтез ультрадисперсных кристаллических фаз системы C-N // *Сверхтвердые материалы*, 2009, - № 5. - С. 22-30.
93. Батов Д.В., Поляков Е.В.. О возможности получения сверхтвердого нитрида углерода (Обзор) // *Сверхтвердые материалы*. - 2004. - №3. - С.18-35.
94. Бобашев С.В. и др. Параметры эрозионной углеродной плазмы в канале рельсотрона // *Журнал технической физики*. - 2010. – Том 80, вып. 12. – С. 45-50.
95. Кощеев А.П. Термодесорбционная масспектрометрия в свете решения проблемы паспортизации и унификации поверхностных свойств детонационных наноматериалов // *Рос. хим. Ж.* – 2008. –Т.II. – С. 88-96.
96. Apolonskaya I.A., Tyurnina A.V., Tyurnina P.G., A.N.Obraztsov. Thermal oxidation of detonation nanodiamond // *Moscow University Physics Bulletin*. – 2009. – V.64. – P.433-436.
97. Leparoux S. et al. Synthesis of silicon carbide coating on diamond by microwave heating of di-amond and silicon powder: a heteroepitaxial growth. // *Scripta Materialia*. – 2007. – V.57. – P.595-597.
98. Попов Г.М., Шафрановский И.И. Кристаллография. М.: Высшая школа, 1972. - 352 с.
99. Bystrzejewski M. et al. Catalyst-free synthesis of onion-like carbon nanoparticles// *New carbon materials*. – 2010. – V. 25, No. 1. – P. 1-8.



блок зарядных сопротивлений



секция 1

секция 2

секция 3

секция 4

					ГИТ.0360.001		
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	Дим.	Масса	Масштаб
Разработал		Николай Д.С.					
Проверил		Степан А.А.					
					Электрическая схема экспериментального стенда		
					Лист		Листов 1
					ТТУ ЭМН Группа 548Р		